



TITLE:

水溶液への磁場効果の基礎的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

押谷, 潤

CITATION:

押谷, 潤. 水溶液への磁場効果の基礎的研究. 京都大学, 1998, 博士(工学)

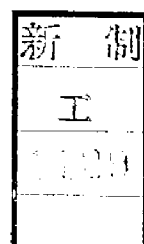
ISSUE DATE:

1998-11-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3145724>

RIGHT:



水溶液への磁場効果の基礎的研究

1998 年

押 谷 潤

水溶液への磁場効果の基礎的研究

1998 年

押 谷 潤

目 次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 水溶液系への磁場効果	1
1.1.2 スケール除去対策への磁場利用	2
1.1.3 炭酸カルシウム析出への磁場効果	3
1.1.4 生体系への磁場効果	4
1.1.5 メモリー効果	5
1.2 本研究の目的と内容	5
第2章 多孔質粒子イオン吸着への磁場効果 ～マクロな実験系での磁場効果の検討～	7
2.1 緒言	7
2.2 実験	7
2.2.1 用いた物質	7
2.2.2 イオン吸着速度の決定	8
2.2.3 磁場照射	11
2.2.4 磁場効果の検討方法	11
2.3 実験と考察	13
2.3.1 イオン吸着に対する磁場効果	13
2.3.1.1 磁場効果の再現性	13
2.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果	15
2.3.1.3 アルコールと磁場効果	15
2.3.1.4 メモリー効果	18
2.3.1.5 温度と磁場効果	18
2.3.1.6 イオンの種類と磁場効果	18
2.3.2 磁場効果のメカニズム推定	22
2.3.2.1 実験(1)での磁場効果のメカニズム	22

2.3.2.2 実験(2)での磁場効果のメカニズム	24
2.3.2.3 実験(1)と実験(2)での磁場効果の傾向の違い	26
2.3.2.4 メモリー効果	28
2.5 結言	28
2.6 記号説明	28

第3章 蛍光プローブ水溶液の蛍光強度への磁場効果

～ミクロな実験系での磁場効果の検討～	30
3.1 緒言	30
3.2 実験	31
3.2.1 用いた物質	31
3.2.2 蛍光強度の測定	31
3.2.3 磁場効果の検討方法	31
3.3 結果と考察	35
3.3.1 AS 水溶液に対する磁場効果	35
3.3.1.1 磁場照射時間と磁場効果	35
3.3.1.2 アルコールと磁場効果	35
3.3.1.3 メモリー効果	37
3.3.1.4 温度と磁場効果	37
3.3.2 その他の蛍光プローブ水溶液に対する磁場効果	37
3.3.3 磁場効果のメカニズム推定	41
3.3.3.1 温度並びにアルコール濃度と蛍光強度	41
3.3.3.2 磁場照射による蛍光強度増加のメカニズム	43
3.4 結言	43
3.5 記号説明	43

第4章 固液界面への磁場効果の AFM による検証

～磁場照射による水溶液構造変化の分子オーダーでの直接測定～	46
4.1 緒言	46

4.2 実験	49
4.2.1 用いた物質	49
4.2.2 AFM とその測定原理	49
4.2.3 磁場効果の検討方法	53
4.3 結果と考察	56
4.3.1 KCl 水溶液に対する磁場効果	56
4.3.1.1 磁場照射時間と磁場効果	56
4.3.1.2 アルコールと磁場効果	56
4.3.1.3 メモリー効果	59
4.3.1.4 温度と磁場効果	59
4.3.1.5 電解質濃度と磁場効果	59
4.3.2 磁場無照射水溶液の吸着層厚さ	63
4.3.2.1 イオン水和特性と吸着層厚さ	63
4.3.2.2 イオン特異吸着と吸着層厚さ	63
4.3.2.3 水素結合と吸着層厚さ	67
4.3.3 その他の水溶液に対する磁場効果	67
4.3.3.1 アルカリ金属イオンの種類と磁場効果	67
4.3.3.2 アルカリ土類金属・遷移金属イオンの種類と磁場効果	70
4.3.3.3 ハロゲンイオンの種類と磁場効果	70
4.3.3.4 重水と磁場効果	75
4.3.4 磁場効果の総合的メカニズム推定	75
4.3.4.1 磁場照射による水構造安定化のメカニズム	75
4.3.4.2 固体表面とバルク	80
4.3.4.3 メモリー効果	80
4.3.4.4 磁場効果の温度依存性	80
4.4 結言	81
4.5 記号説明	83

第5章 異なる磁場照射法の磁場効果への影響

～変動磁場と静磁場での磁場効果の違い～	85
5.1 緒言	85
5.2 実験	86
5.2.1 変動磁場装置と発生磁場	86
5.2.2 磁場効果の評価方法	89
5.3 結果と考察	89
5.3.1 諸条件下での実験結果	89
5.3.1.1 各磁場照射法での磁場効果	89
5.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果	89
5.3.1.3 変動磁場周波数と磁場効果	89
5.3.1.4 メモリー効果	93
5.3.2 磁場効果への磁場照射法の影響に対するメカニズム推定	93
5.4 結言	95
5.5 記号説明	95

第6章 多孔質膜中イオン透過と Donnan 電位への磁場効果

～生体系への磁場効果の解明のための基礎的アプローチ～	96
6.1 緒言	96
6.2 実験	96
6.2.1 用いた物質	96
6.2.2 イオン透過速度の決定	98
6.2.3 Donnan 電位の決定	100
6.2.4 磁場効果の検討方法	105
6.3 結果と考察	107
6.3.1 膜中イオン透過速度に対する磁場効果	107
6.3.1.1 膜細孔径と磁場効果	107
6.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果	107
6.3.1.3 アルコールと磁場効果	107

6.3.1.4	メモリー効果	110
6.3.1.5	温度と磁場効果	110
6.3.1.6	超音波と磁場効果	110
6.3.1.7	イオンの種類と磁場効果	110
6.3.2	Donnan 電位に対する磁場効果	114
6.3.2.1	電解質濃度と磁場効果	114
6.3.2.2	磁場照射時間と磁場効果	114
6.3.3	磁場効果のメカニズム推定	114
6.3.3.1	磁場効果の膜細孔径依存性のメカニズム	116
6.3.3.2	磁場照射によるイオン透過速度増加と Donnan 電位低下の メカニズム	116
6.3.3.3	磁場効果のアルコール濃度依存性のメカニズム	118
6.3.3.4	磁場効果のイオン種依存性のメカニズム	118
6.4	結言	118
6.5	記号説明	118
第 7 章	総論	121
引用文献		123
謝辞		127

第1章

緒 論

1.1 本研究の背景

水溶液系への磁場効果、水処理に利用されている磁場効果、および生体系への磁場効果が数多く報告されている。しかし、効果の定量性と再現性が乏しいことが知られており、メカニズムは解明されておらず、磁場効果は神秘的な現象として捕えられてきた。以下ではこれまでに行われてきた磁場効果の研究を概観する。

1.1.1 水溶液系への磁場効果

水溶液系への磁場効果、あるいはその効果に起因すると考えられる現象について、次に示す数多くの研究が行われてきた¹⁻¹⁸⁾。

- (1) 純水に0.22Tの磁場照射後、赤外吸収スペクトルを測定すると、水分子中のO-H間の伸縮振動特性を表す波数3450 1/cmにおけるピークが高波数側にシフトし、吸光度が増加する¹⁾。
- (2) 純水に0.3Tの磁場照射を行うと、作用磁場の方向や磁場照射時間の違いにより水の構造が破壊されたり氷に類似した構造に変化することが、X線回折測定や紫外光吸収スペクトル測定により明らかとなる^{2,3)}。
- (3) 純水とKCl水溶液に1.2Tの磁場照射を行うとそれらの粘度が増加し、KCl濃度の減少に伴いその効果が増加する^{4,5)}。
- (4) CaCl₂水溶液に0.027Tの磁場照射を行うと、低濃度の水溶液の電気伝導率は磁場無照射時よりも増加し、高濃度では減少する⁶⁾。
- (5) コロイド溶液と電解質水溶液に0.445Tの磁場照射後、両液を混合した場合の微粒子の急速凝集速度が低下し⁷⁾、コロイドと電解質の混合水溶液に0.45Tの磁場照射を行うと、微粒子のゼータ電位と拡散係数が低下する⁸⁾。
- (6) 純水に0.016Tの磁場照射後、微粒子を混入して沈降速度を測定すると、磁場無照射時と比べて沈降速度が増加する⁹⁾。
- (7) 0.15Tの磁場内で塩酸中の鉄の溶解速度を測定すると、塩酸が低濃度の場合は

磁場無照射時よりも溶解速度が低下し、高濃度では増加する¹⁰⁾。

(8) 0.11Tの磁場内において水溶液中で銅板上にニッケルを電析させると、磁場無照射時と異なるニッケル結晶形が観察される¹¹⁾。

(9) 0.2Tの磁場内では水溶液中でのアルミ箔の腐食が抑制され¹²⁾、0.9Tの磁場内では銅の腐食が促進される¹³⁾。

(10) 0.3Tの磁場を照射した水でセメントモルタルを調製すると、その強度が増加する¹⁴⁾。

このように様々な磁場効果が明らかにされており、その要因として磁場照射による

- ・水分子の磁気モーメントの変化
- ・イオンの水和特性の変化
- ・固体表面吸着水の構造変化
- ・水溶液中の荷電粒子やイオンへのローレンツ力の作用

などが考えられている。しかし、ほとんどの実験において1T以下の低磁束密度の磁場を用いているために荷電物質に作用するローレンツ力は無視小であり、それ以外のメカニズムも理論的に証明されていない。また上の(1)と(2)の実験では追試が行われ、効果が確認されないとする報告や^{19,20)}、誘電率やpH、表面張力などの水溶液の諸物性に磁場は影響を及ぼさないとする報告もなされており^{21,22)}、磁場効果の定量性と再現性は乏しいと考えられている。従って、水溶液系への磁場効果においては未だ未知な部分が多いのが現状である。

1.1.2 スケール除去対策への磁場利用

配管やボイラ内のスケール付着による熱効率の低下が工学的に問題となっており、従来は化学薬品の添加や運転行程を停止した上での配管内の洗浄などの対策が取られてきた。しかし、薬品添加はスケール除去を可能にするが水質汚染を引き起こし、コスト高などの問題を抱えているため、物理的処理として磁場の利用が注目されている^{24,25)}。磁場によるスケール抑制効果は1960～70年代にかけて旧ソ連で盛んに研究され、装置の設計や実地工業試験が行われ、装置のもたらす効果の信頼性や装置利用の経済的有効性などが報告されている²⁶⁾。近年ではその効果を利用した様々な装置が市場に出回っている。Fig.1-1に示すような永久磁石からなる小型の装置を配管上流部に設置するだけ

で、下流部においてスケールが抑制される。この処理方法は運転行程を停止する必要がなく、薬品添加にみられる水質汚染の問題も生じず半永久的に使用可能であると考えられている。しかし、それらの装置によりなぜスケールが抑制されるのかは明らかにされておらず、その抑制効果の再現性にも問題があり、スケール除去への磁場の安定利用には程遠い状況である。

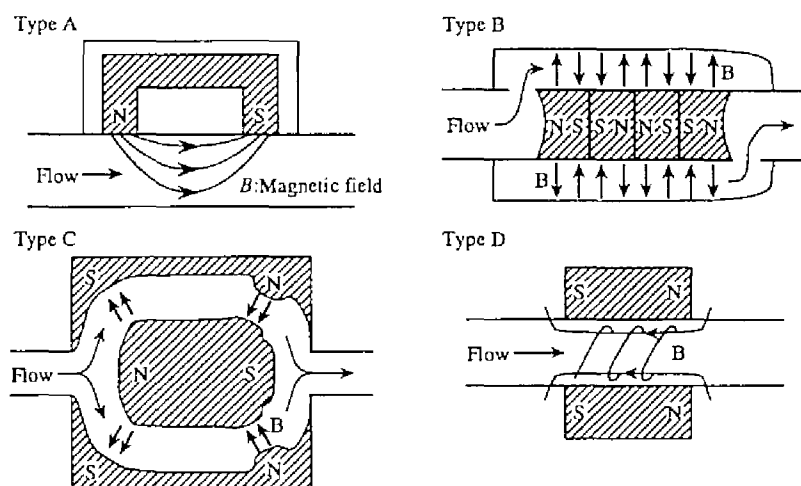


Fig.1-1 Schematic drawings of commercial magnetic treatment devices²⁹⁾.

1.1.3 炭酸カルシウム析出への磁場効果

管内付着スケールの主成分である炭酸カルシウム析出への磁場効果について、実験室レベルで次のような多くの研究が行われてきた^{27,32)}。

- (1) 水道水を 0.36T の磁場内で 80℃ に真空加熱して CaCO_3 結晶を析出させると、磁場無照射時に主に生成するカルサイト結晶の析出する割合が減少し、アラゴナイト結晶の析出する割合が増加する²⁷⁾。
- (2) ミネラル分を多量に含む地下水に 1T の磁場照射後、 Ca(OH)_2 を加えて CaCO_3 結晶を析出させると、 Ca(OH)_2 の添加量が多く結晶析出速度が速い場合には、磁場無照射時に比べて析出速度が低下し、添加量を減らして析出速度が遅い場合には、磁場無照射時に比べて析出速度が増加する²⁸⁾。

- (3) CaCl_2 と Na_2CO_3 水溶液に 0.45T の磁場照射後、両水溶液を混合して CaCO_3 結晶を析出させると、磁場無照射時よりもサイズが大きく少数の結晶が析出し、アラゴナイト結晶の析出する割合が増加する²⁹⁾。
- (4) 0.9T の磁場内で純水と CaO の混合液に CO_2 をバブリングして $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 結晶を析出させると、磁場無照射時よりもサイズが小さく多数の結晶が析出し、混合液を磁場内に静置するよりも管内に循環させながら磁場照射した方がその効果がより顕著になる³⁰⁾。

このように様々な磁場効果が明らかにされているが、効果の特徴には統一性がなく、結晶の形状や個数、析出速度などのマクロな物性により間接的にしか磁場効果を評価しておらず、効果の主要因を指摘するまでには至っていない。また磁場照射による CaCO_3 結晶の析出抑制効果が水溶液中に Fe^{2+} を含む場合以外では現われないとする報告や³¹⁾、市販装置を用いた実験では効果が現われないとする報告もなされている³⁴⁾。従って効果の再現性には問題があり、炭酸カルシウム析出への磁場効果のメカニズムは解明されていない。

1.1.4 生体系への磁場効果

生体への磁場の影響についても、次のような多くの研究が行われてきた³⁵⁻⁵⁰⁾。

- (1) 0.42T の磁場内にマウスを2週間放置すると、磁場外に放置されたマウスよりも白血球の数が減少し³⁷⁾、生育が遅れる³⁸⁾。
- (2) キイロショウジョウバエに 0.6T の磁場を24時間照射した後に磁場外で放置すると、磁場無照射時と比べてハエの死亡確率が増加する³⁹⁾。
- (3) 3~7T の磁場内で大腸菌を成長させると、磁場外で成長させるよりも菌の死亡が抑制される^{40,41)}。
- (4) 2mT、5kHz のパルス磁場内ではウニの受精卵の分裂が促進される⁴²⁾。0.1mT、60Hz の交流磁場をウニの受精卵に4分間照射すると、その後の生育が遅れる⁴³⁾。

我々の身の回りには微弱ではあるが電磁波を発する家電製品が数多く存在し、最近ではコンピューターや携帯電話の発する電磁波の人体への影響が注目されている。次世代の交通手段として開発が進んでいるリニアモーターカーでは高磁場が利用され、また地球が発する地磁気など、我々の生活において磁場は切り離せない存在である。従って、

生体系への磁場効果を解明することは重要であり、以上のような様々な効果が明らかにされているが、生体は実験系として複雑であるために効果の要因が生体内のどの部分にあるのかなど、詳細は全く未解明のままである。

1.1.5 メモリー効果

これまでに述べた磁場効果は、

- (1) 試料に磁場照射中に測定が行われて得られた磁場効果^{1,2,10-13,17,18,27,31,33,40-42,46-48)}
- (2) 試料に磁場照射後、磁場外で測定が行われて得られた磁場効果^{3-9,14-16,28-30,32,37-39,43-45,49,50)}

の2つに分類される。(1)では磁場照射の最中の物性変化であるため、磁場効果の存在を比較的容易に想像することができる。一方(2)では測定中には試料に磁場が作用していないにもかかわらず効果がみられ、磁場照射後に試料が効果を記憶していることを表しており、“メモリー効果”と呼ばれている。磁場効果の持続時間を調べた研究では、効果が少なくとも2.5時間持続する結果や⁴⁾、5日³⁹⁾あるいは6日^{7,8,29)}、長いものでは約1ヶ月間も持続する結果が報告されている¹⁴⁾。このメモリー効果に対して、従来の電磁気学などによる理論的な説明は現在のところ困難であり、磁場効果が神秘的な現象として捕えられる一つの要因となっている。

1.2 本研究の目的と内容

背景で述べたように、水溶液系への磁場効果は定量性や再現性に問題を抱えており、メカニズムの解明以前に磁場効果の存在自体に疑問が持たれている。水処理でスケール抑制として注目されている磁場利用は、効果の要因など未解明な部分が多く、安定した利用には至っていない。また磁場の影響がみられる生体内には多量の水が存在しており、生体系への磁場効果を理解する上においても、水に対する磁場の影響を調べることは重要であると考えられる。

そこで本研究では、

- (1) 水溶液系において磁場効果が存在することを明確にし、その効果の定量性と再現性を求める。
- (2) マクロな実験系だけでなく分子オーダーのミクロ系においても磁場効果の検討

を行い、磁場効果の主要因を明らかにする。

(3) 生体系への磁場効果を理解する上での基礎的な情報を得る。

以上を目的とし、様々な実験条件下で磁場効果を検討した。

第2章ではマクロな実験系において水溶液系での磁場効果の存在を明らかにすることを目的とし、水溶液中の多孔質粒子イオン吸着への磁場効果を検討した。

第3章では磁場効果に対するミクロな情報を得ることを目的とし、溶媒変化のミクロ情報を与える蛍光プローブ水溶液の蛍光強度への磁場効果を検討した。

第4章では磁場照射による水溶液構造の変化と、イオンの水和特性並びに水素結合と磁場効果の関連性を分子オーダーで検証することを目的とし、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた水溶液中の表面間相互作用力の直接測定により、固液界面吸着層の厚さ、表面電位および水溶液のバルク特性への磁場効果を検討した。

第5章では異なる磁場照射法の磁場効果への影響を明らかにすることを目的とし、時間的に変化する変動磁場 (パルス磁場と交流磁場) と静磁場での磁場効果の違いを AFM を用いて検討した。

第6章では生体機能の維持に重要であると考えられる細胞膜中イオン透過への磁場効果の基礎的な情報を得ることを目的とし、水溶液中の多孔質膜中イオン透過と膜-水相間の Donnan 電位への磁場効果を検討した。

第2章

多孔質粒子イオン吸着への磁場効果 ～マクロな実験系での磁場効果の検討～

2.1 緒言

水溶液系への磁場効果については、前章で述べたように様々な研究が行われてきた。しかし実験の定量性や再現性には問題があり、磁場照射が水溶液の物性に影響を及ぼさないとする数々の報告もみられ、磁場効果の存在自体が明確になっていないのが現状である。また磁場効果が観測されたとしても、用いられた試料内には水や微粒子、イオンなど様々な物質が混在しており、それらの入った容器も磁場照射の対象となっているため、どの部分に磁場が影響を及ぼしているのかを理解することが困難である場合が多い。

そこで本章では、水溶液系における磁場効果の存在をマクロな実験系で定量的に明らかにすることを目的とし、水溶液中の多孔質粒子イオン吸着への磁場効果を検討した。多孔質粒子を純水中に分散した懸濁液に電解質水溶液を滴下し、バルク中の電気伝導度の経時変化を測定し、見かけのイオン吸着速度を表す総括物質移動係数を求めた。磁場効果の評価は、磁場照射した場合に得られる総括物質移動係数の値と磁場無照射時の値を比較することにより行った。磁場効果の要因を明らかにするために、

(1) 電解質水溶液のみに磁場照射する場合

(2) 懸濁液のみに磁場照射する場合

の2通りの系で磁場効果を検討し、得られた実験結果をもとに磁場効果のメカニズムを推定した。

2.2 実験

2.2.1 用いた物質

用いた水は、水道水を蒸留水調製装置（WGA-28, ヤマト科学株式会社）によりイオン交換処理した後に蒸留し、超純水調製装置（Milli-Q-Labo, 日本ミリポア株式会社）により活性炭吸着・イオン交換・精密濾過膜分離処理した比抵抗値 $17.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純

水である。以降の章での実験においても同じ超純水を用いた。

吸着イオンとして電解質 KCl を主に用い、磁場効果とイオンの種類との関係を調べる場合には LiF、NaF、KF、CsF を用いた。これらの電解質水溶液濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ で一定とした。各陽イオンの物性値を Table 2-1 に示す。

多孔質粒子として、Table 2-2 に示す組成を持つ粒状の陽イオン交換樹脂と、陰イオン交換樹脂とを質量比 1:1 の割合で混合したイオン交換樹脂 (AG501-X8(D), Bio-Rad Laboratories, Inc.) を用いた。このイオン交換樹脂 0.3g を超純水 5 cm^3 に懸濁させたものを樹脂懸濁液とした。

磁場効果へのアルコールの影響を検討する場合は、KCl 水溶液と樹脂懸濁液、並びにこれらと混合する 50 cm^3 の超純水が同濃度になるようにメタノールを混合した。

2.2.2 イオン吸着速度の決定

Fig.2-1 に示す実験系により見かけのイオン吸着速度を表す総括物質移動係数を求めた。樹脂懸濁液と超純水 50 cm^3 の混合系に電解質水溶液 0.1 cm^3 を注入し、電気伝導度計 (TOA CM-40, Toa Electronic Ltd.) によりバルク中の電気伝導度の経時変化を測定した。測定は $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ の恒温槽中において 250rpm での攪拌操作のもとで行った。KCl 水溶液を用いた場合に得られた測定結果を Fig.2-2(a)に示す。K'は陽イオン交換樹脂中の H' に、Cl'は陰イオン交換樹脂中の OH'にそれぞれ交換されるため、バルク中の電気伝導度、即ちバルク中のイオン濃度は時間とともに減少する。吸着開始後 180 秒程は片対数グラフ上で直線的に減少するが、その後直線からずれる傾向を示している。グラフ上の直線部分は樹脂表面でのイオンの境膜拡散律速状態を表し、その後の直線からのずれは樹脂細孔内拡散律速が支配的になることを表している²⁹⁾。

以下の手順により、測定結果から総括物質移動係数を決定した。 C_b をバルク中のイオン濃度、 C_r をイオン交換樹脂中のイオン濃度とそれぞれすると、樹脂中のイオン濃度の時間微分は、

$$L \frac{dC_r}{dt} = K_F S (C_b - C_b^*) \quad (2-1)$$

と表される。ここで L は樹脂の質量、 K_F は総括物質移動係数、 S は樹脂の見かけの表面積、 C_b^* は C_r に平衡なバルク中のイオン濃度をそれぞれ表す。 G をバルク中の水溶液体積とすると、物質収支により、

Table 2-1 Characteristics of alkali metal ions employed^{a)}.

Ion	Hydration Gibbs energy $-\Delta G$ [kJ/mol]	Crystal ion radius r_c [pm]	Diffusion coefficient ^{a)} $D_i \times 10^9$ [m ² /s]
Li ⁺	510	90	1.366
Na ⁺	410	116	1.610
K ⁺	337	152	1.993
Cs ⁺	283	181	2.044

a) in infinitely diluted solution (anion:Cl⁻).

Table 2-2 Characteristics of ion exchangers employed.

Type of exchanger	Functional group ^{a)}	Matrix	Diameter [μm]
Cation exchanger	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	Stylene divinylbenzen	300-850
Anion exchanger	R-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ OH ⁻	Stylene divinylbenzen	300-850

a) R denotes the matrix.

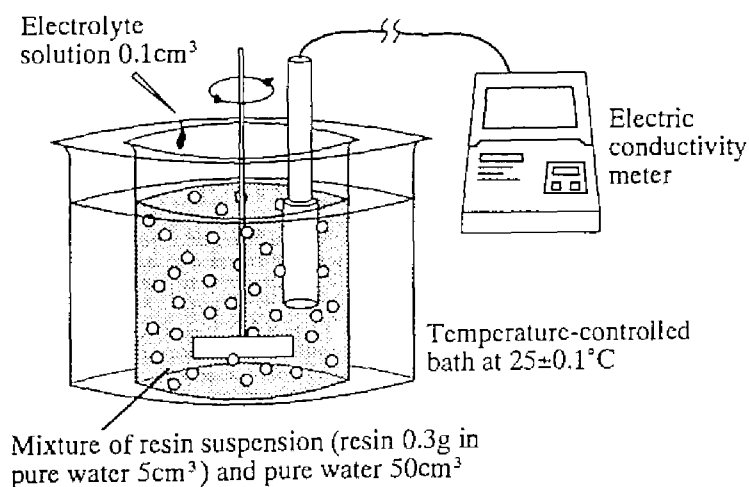


Fig.2-1 Schematic drawing of the measuring system.

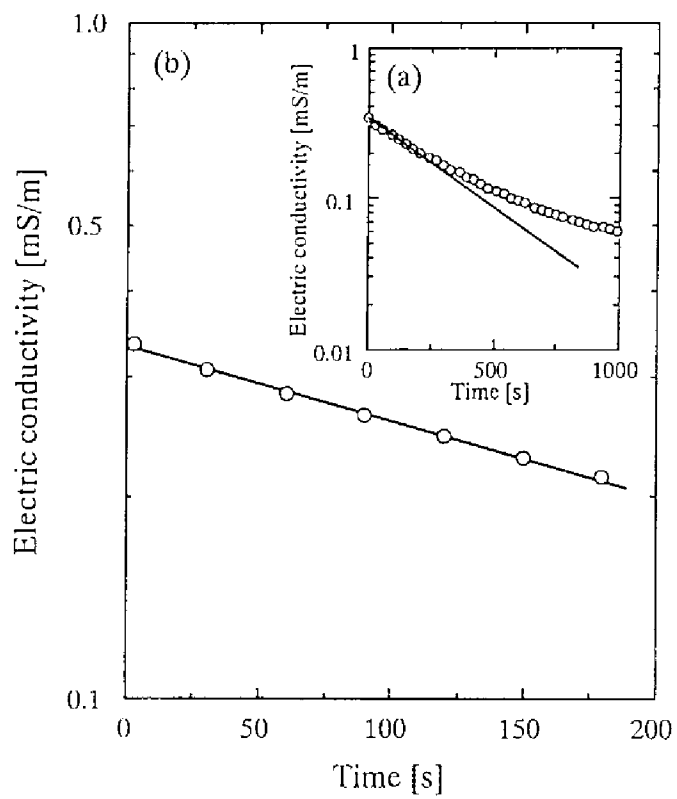


Fig.2-2 Time dependence of electric conductivity in the bulk solution for the mixture of non-magnetized KCl solution and resin suspension. (a) The data for 0-1000 s. (b) The data for 0-180 s. The solid lines show the fitting curves by Eq. (2-4).

$$LdC_r = -GdC_b \quad (2-2)$$

となり、これらの2式から、

$$-\frac{dC_b}{dt} = K_F \left(\frac{S}{G} \right) (C_b - C_b^*) \quad (2-3)$$

が得られる。本実験ではバルク中のイオン初期濃度が低く、全てのイオンが樹脂中に吸着するために $C_b^*=0$ と考えることができる。従って式 (2-3) を積分すると次の式が得られる。

$$\ln C_b(t) = -Kt + \ln C_b(0) \quad (2-4)$$

ここで $C_b(t)$ は時間 t でのバルク中のイオン濃度を表す。また K は次の式で表され、見かけの総括物質移動係数を表す。

$$K = K_F \left(\frac{S}{G} \right) \quad (2-5)$$

境膜拡散律速状態を表す Fig.2-2(a) 上の直線部分のデータに対して式 (2-4) によりフィティングを行うと、Fig.2-2(b) に示すようにデータは直線と良く一致し、直線の傾きにより K の値を決定することができる。この K の値は樹脂表面でのイオン境膜拡散律速時の見かけの物質移動係数を表す。

2.2.3 磁場照射

磁場照射に用いた磁場は、Fig.2-3 中に灰色部分で示した二枚の永久磁石を N 極と S 極が向かいあうように純鉄ヨーク内に平行に固定したもので、中心部の最大磁束密度 $B=0.42\text{T}$ の静磁場である。磁場照射は室温において磁場内中心部に試料を静置することにより行った。以降の第3、4、7章の実験においても磁場照射には同じ磁場を用いた。コロイド分散系の安定性への磁場効果では、磁束密度の増加に伴い磁場効果の大きさは増加し、0.2T 以上では効果がほぼ一定となることが報告されているため^{7,8)}、本研究では磁束密度は変化させず、一定の磁束密度で磁場効果を検討した。

2.2.4 磁場効果の検討方法

磁場効果の要因を明らかにするため、Fig.2-4 に示すように、

実験(1)：電解質水溶液のみに磁場照射する場合

実験(2)：樹脂懸濁液のみに磁場照射する場合

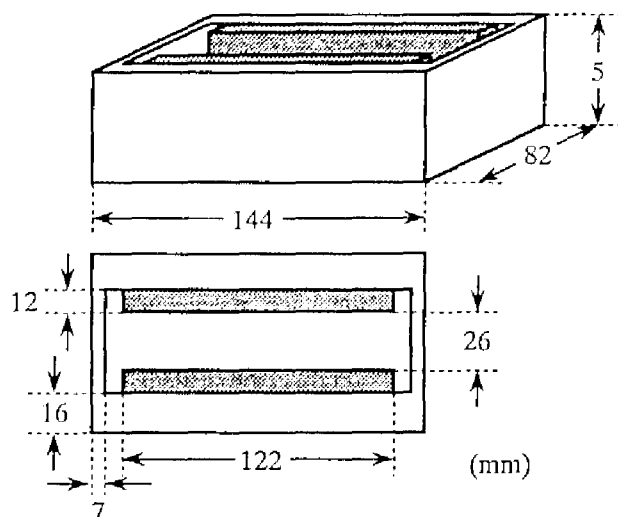


Fig.2-3 Magnets employed to generate a static magnetic field of the magnetic flux density 0.42 T. A pair of permanent magnets are installed in a rectangular iron yoke.

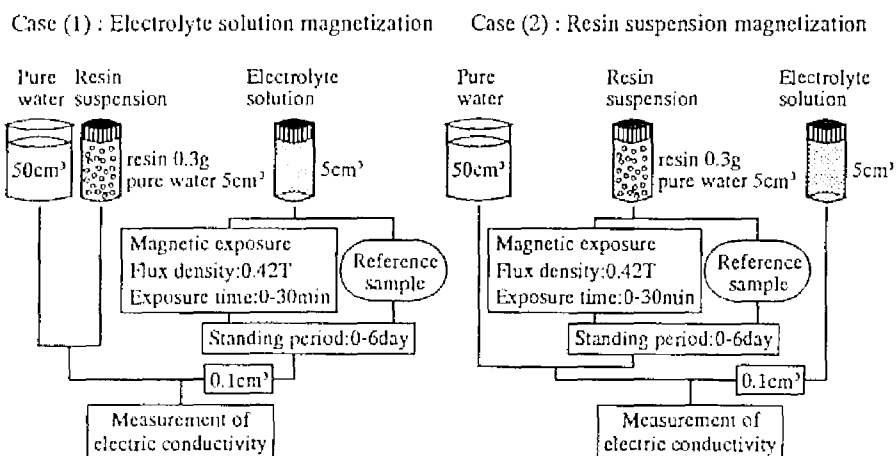


Fig.2-4 Schematic drawings of the experimental procedure.
Case (1): The electrolyte solution was exposed to the magnetic field. Case (2): The resin suspension was exposed to the magnetic field.

の2通りの系で磁場効果を検討した。所定時間磁場照射した後に吸着実験を行い、実験(1)で得られた K の値を K_{1m} 、実験(2)で得られた K の値を K_{2m} とした。磁場効果の持続性を表すメモリー効果を調べる場合は、磁場照射後の試料を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で所定時間放置した後に吸着実験を行った。またそれぞれの条件において磁場照射を行わない試料についても同様に実験を行い、得られた K の値を K_0 とした。ここで下付き文字の m と 0 は磁場照射と磁場無照射をそれぞれ表す。

磁場照射時の K の値と磁場無照射時の K の値の比である K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 を求め、これらの比の値の1からのずれを磁場効果の尺度とした。測定は各実験条件において24回を行い、得られた値の平均値をその条件下での K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 の値とした。

2.3 実験と考察

2.3.1 イオン吸着に対する磁場効果

イオン吸着に対する磁場効果を種々の実験条件下で検討した。

2.3.1.1 磁場効果の再現性

実験(1)と実験(2)における磁場効果の有無を明らかにするために、30分間磁場照射を行い K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 の値を求めた。各値の確率分布をFig.2-5に示す。各値ともほぼ正規分布に従い、ほとんどの値が1よりも小さくなった。いずれの平均値も約0.95となり、実験(1)と実験(2)の両者において見かけのイオン吸着速度を表す総括物質移動係数が磁場照射により約5%低下することが明らかとなった。Table 2-3に実験(1)と実験(2)での K_m と K_0 の平均値 \bar{K}_m と \bar{K}_0 、標準偏差 s_m と s_0 、測定回数 N_m と N_0 、次式(2-6)により求める両平均値間の有意差を判別するための検定統計量 T_t 、並びに有意水準 $\alpha=0.01$ における t 分布のパーセント点 $t(\alpha/2)$ をそれぞれ示す。

$$T_t = \frac{|\bar{K}_m - \bar{K}_0|}{\sqrt{\frac{s_m^2}{N_m} + \frac{s_0^2}{N_0}}} \quad (2-6)$$

2つの母集団の平均値差を統計的に検定する場合、 $\alpha=0.05$ 又は 0.01 における次の不等式(2-7)が両平均値間の有意差を表す条件であることが知られている。

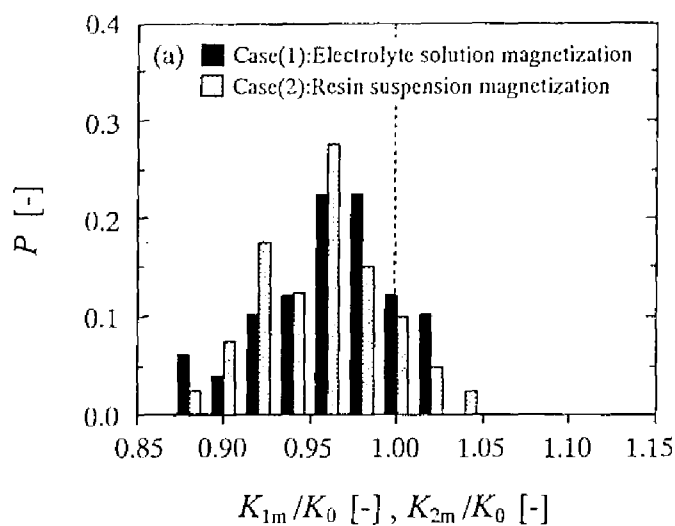


Fig.2-5 Probability distribution of the values of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0
(electrolyte:KCl, B :0.42 T, t :30 min, T :25 °C).

Table 2-3 Statistical evaluation for the magnetic effect.

	$\bar{K}_m \times 10^4$ [1/s]	$\bar{K}_0 \times 10^4$ [1/s]	$s_m \times 10^4$ [1/s]	$s_0 \times 10^4$ [1/s]	N_m and N_0 [-]	T_1 [-]	$t (\alpha/2)$ [-]
Case (1)	8.479	8.813	0.386	0.376	24	3.037	2.687
Case (2)	8.379	8.769	0.374	0.391	24	3.531	2.687

$$T_i > t \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad (2-7)$$

実験(1)と実験(2)のいずれにおいても式(2-7)は満たされており、 K の値の低下が実験誤差によるものではなく磁場照射により生じたと断定される。

Fig.2-5 中にあるように実験結果の中には磁場照射による値の低下を示さないデータがわずかながら混在し、磁場効果が現われない場合があることを示している。試料作製中の不純物の混入や測定中の振動などの外乱の影響には極力注意を払いながら実験を行っており、測定が開放系で行われたための気体などの混入が効果が現われない原因と考えられるが、その詳細については不明である。

以下の実験と以降の章での実験においては、同じ条件での実験を十分に繰り返し、その平均値を用いて比較検討した。

2.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果

磁場効果への磁場照射時間の影響を検討した。磁場照射時間 t_i に対する K_{10}/K_0 と K_{20}/K_0 の値を Fig.2-6 に示す。実験(1)では15分程磁場照射を行っても K_{10}/K_0 の値はほぼ1となり効果は現われず、その後値は減少して効果が現われて25分程で一定となった。一方実験(2)では、照射時間5分と比較的短時間で K_{20}/K_0 の値が減少して効果が現われ始め、20分程で一定となった。このように両実験の間では最終的な磁場効果の大きさは同じであるが、磁場効果が現われるまでの照射時間に違いがみられた。

以下の実験では一定した効果のみられた30分を磁場照射時間とした。

2.3.1.3 アルコールと磁場効果

磁場効果へのアルコールの影響を検討した。メタノールの体積濃度 C_i に対する K_{10}/K_0 と K_{20}/K_0 の値を Fig.2-7 に示す。メタノール濃度の増加に伴い、いずれの値も1に近づき、磁場効果が減少する結果となった。アルコール濃度の増加、即ち水の混合比が減少するにつれて効果も減少することから、実験(1)と実験(2)の両者における磁場効果は主に水の存在に起因すると推察される。また両結果を比較すると、実験(1)では効果の減少傾向がメタノールの低濃度でみられ、40%では効果がほぼなくなるのに対し、実験(2)では20%までは一定した効果がみられ、実験(2)における磁場効果は実験(1)での効果よりもメタノールの影響を受けにくいと考えられる。

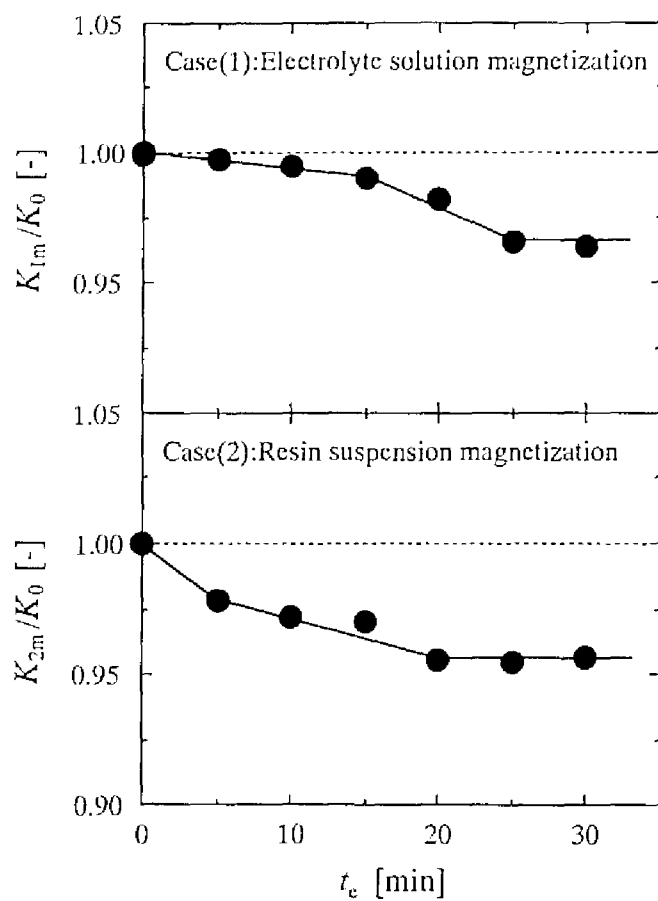


Fig.2-6 Dependence of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0 on the magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, B :0.42 T, T :25 °C).

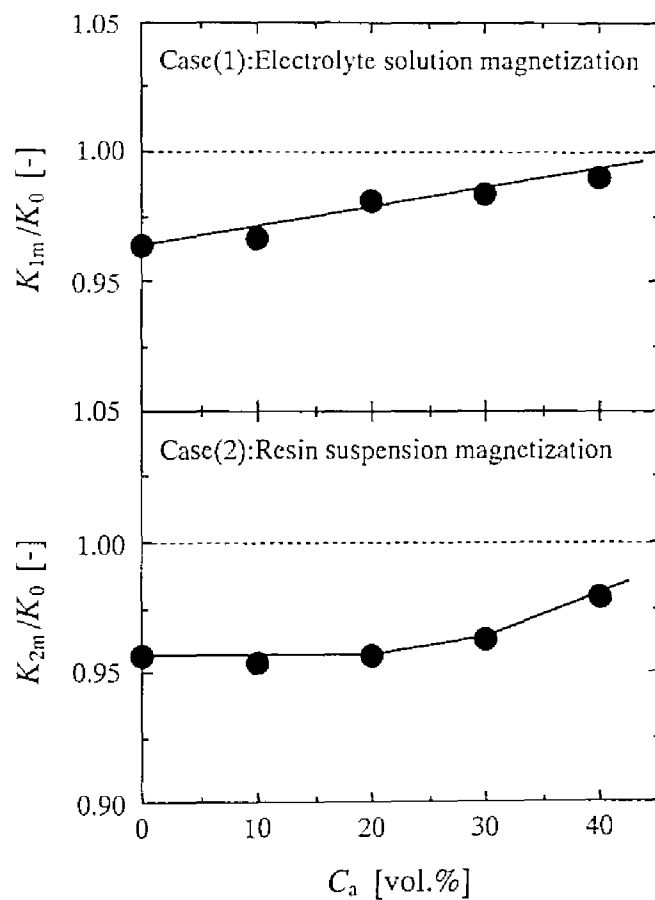


Fig.2-7 Dependence of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0 on the volume percentage C_a of methanol in the methanol-water mixture (electrolyte:KCl, B :0.42 T, t :30 min, T :25 °C).

2.3.1.4 メモリー効果

メモリー効果を調べるために、30 分間磁場照射した試料を所定時間放置した後に吸着実験を行った。放置時間 t に対する K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 の値を Fig.2-8 に示す。実験(1)と実験(2)の両者とも、試料に磁場照射後 6 日程経過すると磁場効果がなくなるが、少なくとも 3 日間効果は持続する興味深い結果となった。この傾向は、磁場照射した後に日数オーダーで磁場効果が試料に記憶されていることを示すものである。

2.3.1.5 温度と磁場効果

磁場効果への温度の影響を検討するために、磁場照射後の試料温度を変化させ、同じ温度で吸着実験を行った。温度 T に対する K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 の値を Fig.2-9 に示す。実験(1)では 25℃以下で一定した磁場効果がみられたが、30℃以上ではほとんど効果がみられなかった。一方実験(2)では各温度でほぼ一定の効果がみられた。このように両実験における磁場効果は温度変化に対する異なった傾向を示すことが明らかとなった。

2.3.1.6 イオンの種類と磁場効果

磁場効果と吸着するイオン種との関係を調べた。用いた電解質は LiF、NaF、KF、CsF である。陽イオンの水和ギブスエネルギー(- ΔG)に対する K_{1m}/K_0 と K_{2m}/K_0 の値を Fig.2-10 に示す。LiF と NaF ではいずれの値もほぼ 1 となり磁場効果がみられず、KF と CsF では実験(1)と実験(2)の両者で効果がみられた。LiF と NaF で効果がみられないことから、 Li^+ と Na^+ のみならず各電解質で陰イオンとして共通に用いた F⁻ においても効果が現われないと考えられ、KF と CsF での効果は K^+ と Cs^+ に起因すると推察される。この結果、実験(1)と実験(2)の両者において水和エネルギーの小さいイオンが吸着する場合は磁場効果がみられるが、水和エネルギーの大きいイオンが吸着する場合は効果がみられないことが推定された。実験(1)では各イオンを含む水溶液に磁場照射が行われ、イオン種により効果の有無がみられることは理解できるが、実験(2)ではイオンを含まない樹脂懸濁液のみに磁場照射しており、イオン種により効果の有無が生じることは理解が困難であるが非常に興味深い結果である。

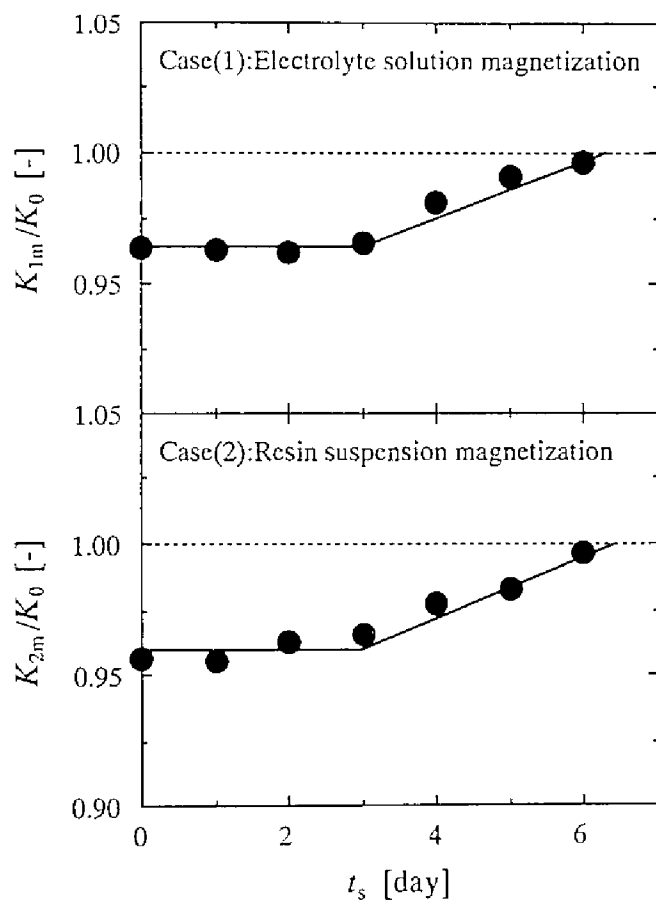


Fig.2-8 Dependence of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0 on the standing period t_s after the magnetic exposure (electrolyte:KCl, B :0.42 T, t_e :30 min, T :25 °C).

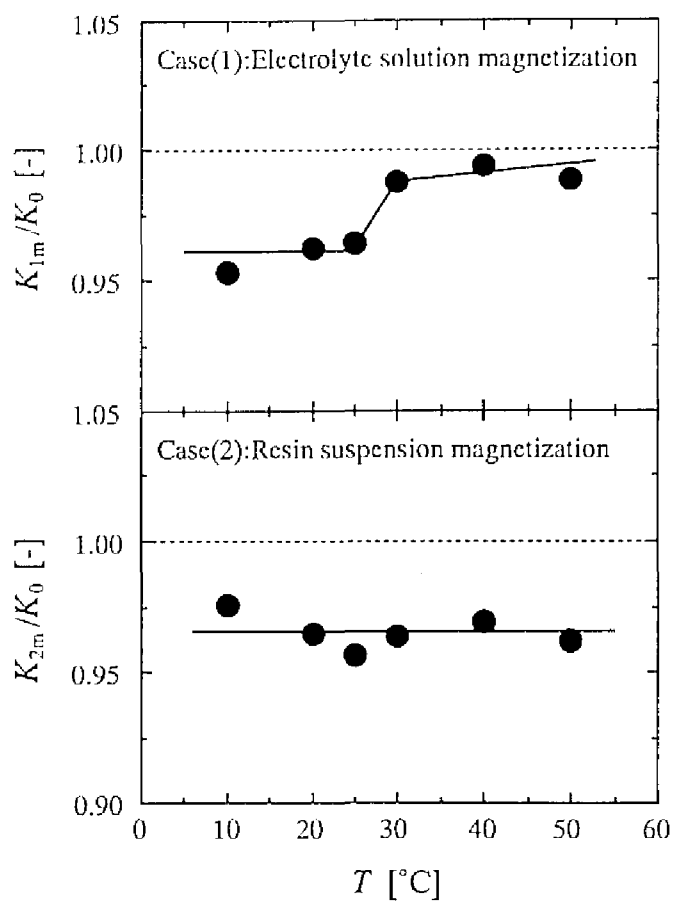


Fig.2-9 Dependence of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0 on the temperature T of the solution and resin suspension T (electrolyte:KCl, B :0.42 T, t :30 min).

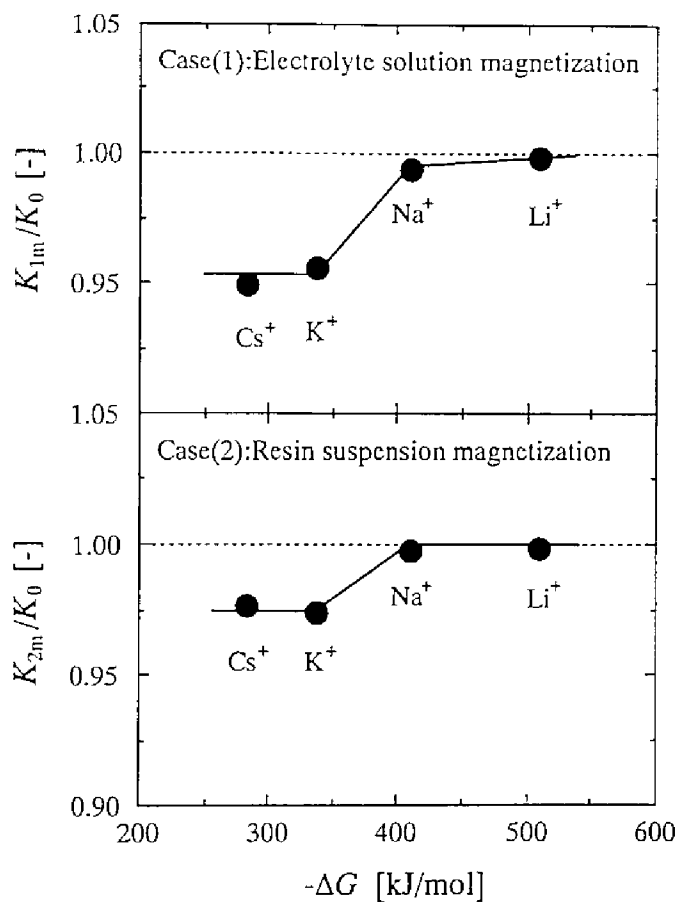


Fig.2-10 Dependence of K_{1m}/K_0 and K_{2m}/K_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the cation employed (anion: F^- , B : 0.42 T, t : 30 min, T : 25 °C).

2.3.2 磁場効果のメカニズム推定

これまでの実験結果をまとめると次のようになる。

実験(1)と実験(2)での磁場効果の類似点

- (1) 30 分間の磁場照射によりイオン吸着速度が低下した。
- (2) 試料中のアルコール濃度の増加に伴い効果が減少した。
- (3) 磁場照射後、少なくとも3 日間は効果が持続した。
- (4) K^+ と Cs^+ が吸着する場合は効果がみられたが、 Li^+ と Na^+ が吸着する場合は効果がみられなかった。

実験(1)と実験(2)での磁場効果の相違点

- (5) 実験(1)では実験(2)よりも効果が現われるのに長い磁場照射時間を必要とした。
- (6) 実験(1)では実験(2)よりも効果の減少がメタノールの低濃度でみられた。
- (7) 実験(1)での効果は温度上昇に伴い減少し、50℃ではほぼなくなったが、実験(2)での効果は10～50℃の範囲で一定した効果がみられた。

以下では実験(1)と実験(2)での磁場照射によるイオン吸着速度低下のメカニズムをそれぞれに対して推定した。また種々の条件下における実験(1)と実験(2)での磁場効果の変化傾向の違いと、メモリー効果について考察した。

2.3.2.1 実験(1)での磁場効果のメカニズム

イオンはその水和特性の違いにより、Fig.2-11 に示すように以下の2 種類に分類されることが知られている^{51,53)}。

- (1) 構造破壊イオン：イオン径が大きいために水和が弱く、負の水和と呼ばれる不安定で小さな水和水構造を形成する。 K^+ と Cs^+ は構造破壊イオンに分類される。
- (2) 構造形成イオン：イオン径が小さいために水和が強く、安定した大きな水和水構造を形成する。 Li^+ と Na^+ は構造形成イオンに分類される。

これらの水和特性の違いは水溶液中のイオン拡散係数の大きさにも現われる。Table 2-1 に示すように、結晶イオン半径と拡散係数の大きさはいずれも $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ の順となる。大きなイオンは運動性が低いため、拡散係数の大きさは結晶イオン半径に反比例すると思われるが、逆に比例する傾向を示している。これは構造破壊イオンに分類される K^+ と Cs^+ の水和イオン径が構造形成イオンに分類される Li^+ と Na^+ の水和イオン

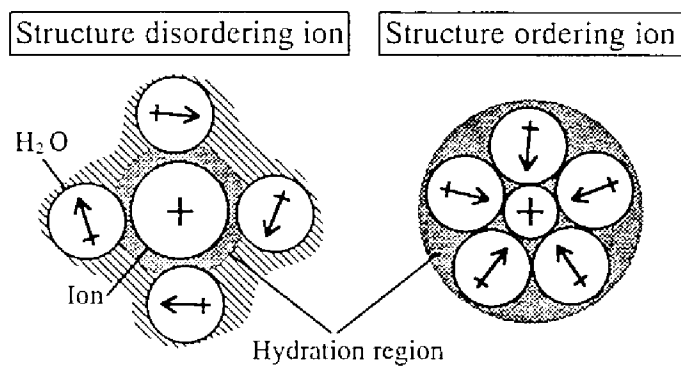


Fig.2-11 Schematic drawing of the structure disordering ion and structure ordering ion.

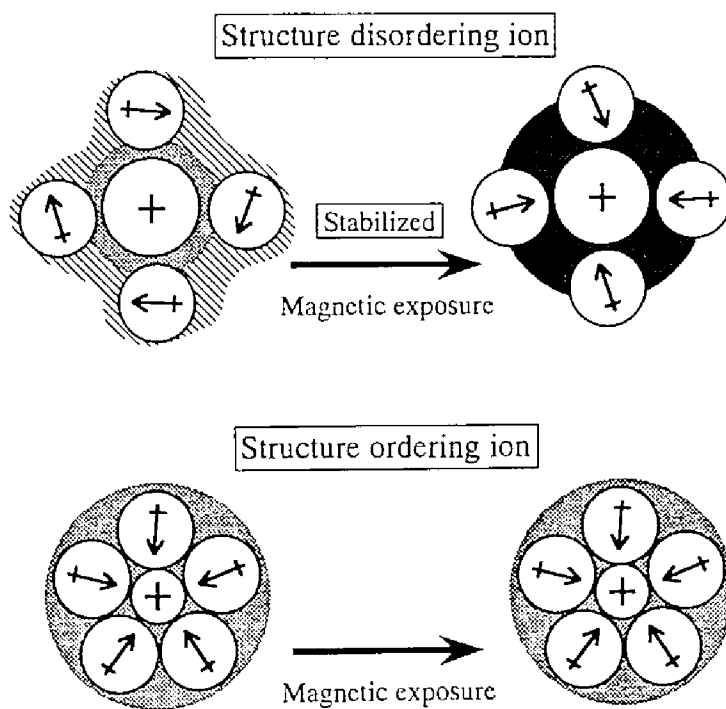


Fig.2-12 Schematic drawing of a possible mechanism for the magnetic effect on the hydration of an ion.

径よりも小さいために、それらの運動性、即ち拡散係数が大きくなることを示している。

電解質水溶液のみに磁場照射した実験(1)では K^+ と Cs^+ において磁場効果がみられ、 Li^+ と Na^+ では効果がみられず、磁場効果の有無が構造破壊イオンと構造形成イオンの分類と一致している。この結果、実験(1)での磁場効果はイオンの水和特性の違いと関連していると推察され、Fig.2-12に示す下記のメカニズムを推定した。

- (1) 磁場照射により構造破壊イオンの不安定な水和水構造が安定化して水和イオン径が増加するために、水和イオンの運動性が低下し、吸着速度が低下した。
- (2) 構造形成イオンの水和水構造は安定であるために磁場照射の影響を受けず、吸着速度が変化しなかった。

2.3.2.2 実験(2)での磁場効果のメカニズム

磁場効果の評価に用いた K の値は樹脂表面での境膜拡散律速時の物質移動係数を表すことから、樹脂懸濁液のみに磁場照射した実験(2)での磁場効果は、樹脂表面の吸着水構造と関連していると推察される。また樹脂懸濁液のみに磁場照射したにも関わらず、吸着するイオン種によって効果の有無がみられた。これは樹脂表面の吸着水とイオンとの親和性の違いによると考えられる。

固体表面吸着水とイオンとの親和性について、東谷、石村はAFMを用いた水溶液中の表面間相互作用力の直接測定により、下記の興味深い実験結果を報告している⁵⁴⁾。

- (1) Na^+ を含む水溶液により形成される固体表面吸着層の厚さは、 Na^+ の濃度によらず純水により形成される吸着層厚さとほぼ等しい。
- (2) Cs^+ を含む水溶液により形成される吸着層厚さは純水のものよりも薄く、 Cs^+ 濃度の増加に伴いさらに減少する。

これらの結果に対して、 Na^+ は水との親和性が高く吸着水構造を破壊することなく固体表面に吸着できるために、純水による吸着層厚さと同様な吸着層を形成するが、 Cs^+ は水との親和性が低いため、吸着するときに吸着水構造を破壊する必要があるために純水よりも薄い吸着層を形成すると説明付けられている。

このようなイオンと吸着水との親和性の違いは、本実験で得られた K_0 の値にも影響を及ぼしていると考えられる。Fig.2-13に各陽イオンの K_0 の値と LiF の値の比 $K_0/K_{0, LiF}$ と各陽イオンの拡散係数 D_i と $LiCl$ の値の比 D_i/D_{LiCl} を $(-\Delta G)$ に対してプロットしている。

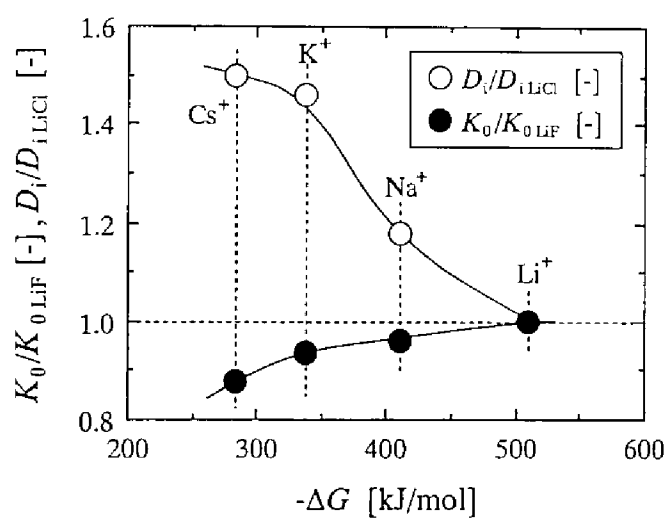


Fig.2-13 Dependence of K_0/K_{0LiF} and the diffusion coefficient of infinite diluted solution D_i/D_{iLiCl} on $(-ΔG)$.

上で述べたように、拡散速度は水和イオン径が小さい Cs^+ が最も大きく、 Cl^- と異なる陰イオンについても同様な傾向を示す。一方、バルクから樹脂表面へのイオンの移動速度を表す K_0 の値は、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ の順となり、拡散係数とは逆の傾向を示している。これは Li^+ と Na^+ は吸着水構造を破壊せず容易に樹脂表面に移動できるのに対して、 K^+ と Cs^+ は吸着水構造を破壊して移動する必要があるため、 Li^+ と Na^+ よりも移動速度が低下したと推察される。

以上のことから、実験(2)での磁場効果に対して Fig.2-14 に示す下記のメカニズムを推定した。

- (1) 磁場照射により樹脂表面の吸着水構造が安定化するために、水との親和性が低い K^+ と Cs^+ は吸着水構造を破壊するための抵抗がより大きくなり、バルク中から樹脂表面への移動速度が低下した。
- (2) Li^+ と Na^+ は水との親和性が高く、吸着水構造を破壊することなく容易に樹脂表面へ移動できるために、磁場照射による吸着水構造の安定化の影響を受けず、それらの移動速度が変化しなかった。

2.3.2.3 実験(1)と実験(2)での磁場効果の傾向の違い

実験(1)では磁場効果が現われるのにより長い磁場照射時間を必要とし、その効果はメタノールの影響を受けやすく、水溶液の温度上昇に伴い効果が減少する傾向を示した。一方、実験(2)では比較的短い照射時間で効果が現われ、その効果はメタノールや温度の影響を受けにくい傾向を示した。これらの傾向の違いについて、次のように推察した。

構造破壊イオンの水和水構造は不安定で水和水分子の運動性が高く、イオン自体も熱運動しているために、磁場による水和水構造の安定化を引き起こすためにはより多くの照射時間を必要とし、少量のアルコールの存在がその安定化を妨げると推察される。またその安定化した構造が温度上昇による水分子やイオンの熱運動性の増加により破壊されると推察される。一方、樹脂表面の水分子の運動性は構造破壊イオン近傍の水分子よりも低く、樹脂表面はイオンとは異なり運動性を持たないために、磁場による吸着水構造の安定化はより早くみられ、アルコールや温度変化の影響を受けにくいと推察される。

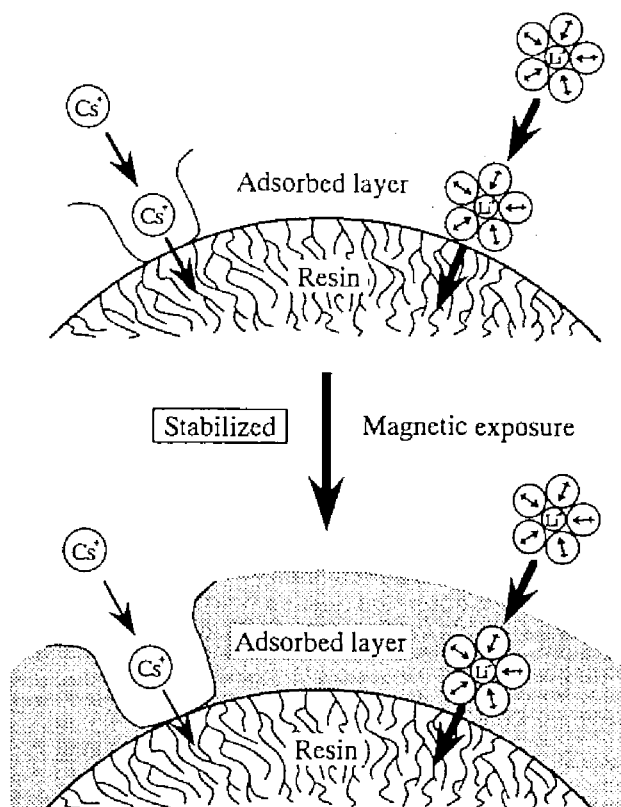


Fig.2-14 Schematic drawing of a possible mechanism for the magnetic effect on the adsorbed layer on a resin surface.

2.3.2.4 メモリー効果

実験(1)と実験(2)における磁場効果は少なくとも3日間持続する結果となった。これは構造破壊イオンの水和水構造と樹脂表面吸着水構造が磁場照射により準安定構造となり、何らかの外乱が作用するまではその構造が維持されるためであると推察される。しかし前章でも述べたように、このメモリー効果については理論的な説明が現在のところ困難であり、詳細は不明である。

2.5 結言

水溶液中の多孔質粒子イオン吸着への磁場効果を2つの実験系で検討した結果、いずれの系でも磁場照射によるイオン吸着速度の低下が明らかとなった。このイオン吸着速度の低下は、磁場照射による構造破壊イオンの水和水構造と固体表面吸着水構造の安定化に起因すると推察され、磁場効果の要因が水の構造変化にあることが示唆された。

2つの系における磁場効果の諸条件下での変化傾向には、互いに整合する部分が多くみられ、水溶液系における磁場効果の存在がマクロな実験系で定量的に示された。

2.6 記号説明

B	:	磁束密度	[T]
C_b	:	バルク中のイオン濃度	[kmol/m ³]
$C_b(t)$:	時間 t における C_b	[kmol/m ³]
C_b^*	:	C_b に平衡なバルク中のイオン濃度	[kmol/m ³]
C_m	:	試料中のメタノール体積濃度	[vol.%]
C_r	:	イオン交換樹脂内のイオン濃度	[kmol/g]
D_i	:	無限希釈水溶液中のイオン拡散係数	[m ² /s]
D_{LiCl}	:	LiCl の D_i	[m ² /s]
G	:	バルク中の水溶液体積	[m ³]
K	:	見かけの総括物質移動係数	[1/s]
K_F	:	総括物質移動係数	[m/s]
K_0	:	磁場無照射時の K	[1/s]

\bar{K}_0	:	K_0 の平均値	[1/s]
$K_{0\text{ LiF}}$:	LiFの K_0	[1/s]
K_{1m}	:	電解質水溶液に磁場照射した場合の K	[1/s]
K_{2m}	:	樹脂懸濁液に磁場照射した場合の K	[1/s]
\bar{K}_m	:	K_m の平均値	[1/s]
L	:	イオン交換樹脂の質量	[g]
N_0	:	K_0 の測定回数	[-]
N_m	:	K_m の測定回数	[-]
P	:	確率	[-]
r_c	:	結晶イオン半径	[pm]
S	:	イオン交換樹脂の見かけの表面積	[m ²]
s_0	:	K_0 の標準偏差	[1/s]
s_m	:	K_m の標準偏差	[1/s]
T	:	温度	[°C]
T_i	:	平均値間の有意差を識別するための検定統計量	[-]
t	:	時間	[s]
t_e	:	磁場照射時間	[min]
t_i	:	磁場照射後の放置時間	[day]
$t(\alpha/2)$:	t 分布のパーセント点	[-]
α	:	有意水準	[-]
ΔG	:	イオンの水和ギブスエネルギー	[kJ/mol]

第3章

蛍光プローブ水溶液の蛍光強度への磁場効果

～ミクロな実験系での磁場効果の検討～

3.1 緒言

第2章では磁場照射によるイオン吸着速度の低下が明らかとなり、これは磁場照射によるイオン水和水構造と固体表面吸着水構造の安定化に起因すると推察した。しかし、マクロな実験系で得られた総括物質移動係数により磁場効果を評価したために、水溶液系への磁場効果を深く理解する上で十分な情報が得られなかった。そこで本章では蛍光プローブを用い、ミクロな分子オーダーにおいて磁場効果を検討した。

蛍光プローブは固有の励起波長の光により励起されて固有波長の蛍光を発する分子であり、隣接分子の運動性や親疎水性などの特性変化に敏感に反応して蛍光強度や蛍光波長を変化させる特徴を持っている⁵⁹⁾。例えばANS (1-anilinonaphthalene-8-sulfonate) はタンパク質に吸着した場合、水溶液中と比較して蛍光波長が約 60nm 低波長側にシフトし、励起された蛍光プローブのうち蛍光を発するものの割合を表す量子収率が約 200 倍増加し⁵⁶⁾、水溶液中のアルコール濃度の増加に伴い蛍光強度が増加する⁵⁷⁾。これらの変化は ANS 近傍の極性が親水性から疎水性に変化したために生ずると考えられている。また溶媒の粘度の増加に伴い蛍光波長が低波長側にシフトし、量子収率も高くなる⁵⁸⁾。以上のように、蛍光強度や蛍光波長の変化によりプローブ近傍分子の特性変化のミクロな情報を得ることが可能である。

本章では主に AS (2-9-anthroyloxy stearic acid) を用いて水溶液の蛍光強度への磁場効果を検討し、第2章における磁場効果との比較を行った。また、長い炭素鎖を持つものと持たないものの数組の蛍光プローブを用いても磁場効果を検討し、得られた実験結果をもとに磁場効果のメカニズム推定した。

3.2 実験

3.2.1 用いた物質

用いた蛍光プローブの構造式と略称を Table 3-1 に示す。AS 以外は、ベンゼン環からなる部分は全く等しく炭素鎖の有無が異なるものの組（DADAB と DAA、HUF と UF、OAFI と FI）と炭素鎖の長さの異なるものの組（PD と PB）となっている。これらの蛍光プローブは水に難溶性であるため、水溶液の調製と濃度の決定は以下の手順で行った。各蛍光プローブ 1mg を 200cm³ の超純水と混合して超音波中で分散させ、遠心分離操作により溶解しない蛍光プローブを沈降させて上澄み液を得た。次に、その液の一部を取り出して水を蒸発させ、蛍光プローブをよく溶かすエタノールを加えて蛍光強度を測定し、これを検定曲線と比較することにより濃度を決定した。各蛍光プローブ水溶液の濃度と励起波長および蛍光波長を Table 3-2 に示す。また磁場効果へのアルコールの影響を検討する場合には、所定濃度のエタノールを含む AS 水溶液を用いた。

3.2.2 蛍光強度の測定

蛍光強度の測定には分光蛍光光度計（RF-540, 島津製作所）を用いた。Fig.3-1 に示すように、この装置では蛍光プローブ水溶液に対して励起光を照射し、90°方向で蛍光を検出する。用いた蛍光プローブ水溶液は濃度が低く、水による散乱光の影響が現われるため、測定した蛍光強度からその散乱光強度を差し引いたものを蛍光強度 I_p とした。

3.2.3 磁場効果の検討方法

Fig.3-2 に示す手順により磁場効果を検討した。用いた磁場は、第 2 章と同じ磁束密度 0.42T の静磁場である。蛍光プローブ水溶液に所定時間磁場照射した後に蛍光強度を測定し、 I_{p0} の値を得た。メモリー効果を調べる場合は、磁場照射した蛍光プローブ水溶液を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で所定時間放置した後、蛍光強度測定を行った。磁場照射は照射時の温度を変える以外の実験では $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行った。またそれぞれの実験条件において、磁場無照射の蛍光プローブ水溶液についても同様に蛍光強度を測定し、 I_{p0} の値を得た。

Table 3-1 Structural formulas of florescent probes employed.

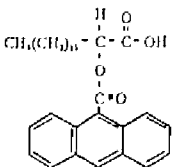
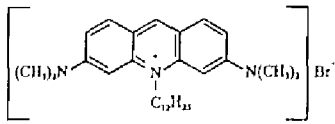
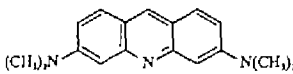
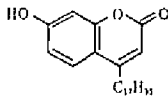
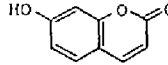
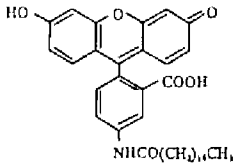
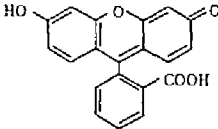
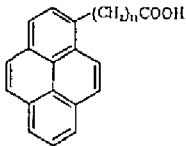
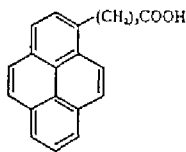
<p>2-9-anthroyloxy stearic acid (AS)</p> 	
<p>3,6 bis dimethylamino-10-dodecyl acridinium bromide (DADAB)</p> 	<p>3,6 bis dimethylaminoacridine (DAA)</p> 
<p>4-heptadecyl umbelliferone (HUF)</p> 	<p>Umbelliferone (UF)</p> 
<p>5-N-octadecanoylamino fluorescein (OAFI)</p> 	<p>Fluorescein (FL)</p> 
<p>12-1-pyrene dodecanoic acid (PD)</p> 	<p>1-pyrene butanoic acid (PB)</p> 

Table 3-2 Wavelengths for the maximum excitation and fluorescence emission intensities, and concentrations of the fluorescent probe solutions.

Fluorescent probe	Fluorescent probe concentration [kmol/m ³]	Excitation wavelength [nm]	Fluorescent emission wavelength [nm]
AS	2.83×10^{-7}	370	445
DADAB	4.80×10^{-9}	480	520
DAA	2.28×10^{-8}	520	540
HUF	9.55×10^{-9}	326	420
UF	1.02×10^{-8}	326	455
OAFL	7.50×10^{-8}	292	397
FL	1.88×10^{-8}	486	516
PD	1.08×10^{-7}	326	452
PB	4.65×10^{-8}	345	398

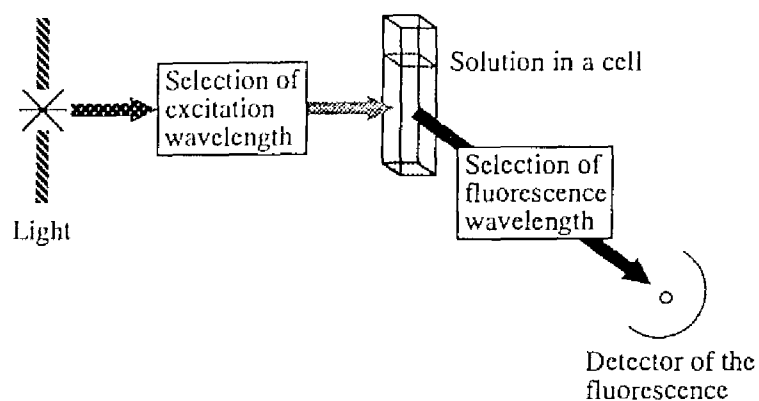


Fig.3-1 Schematic drawing of the measuring system.

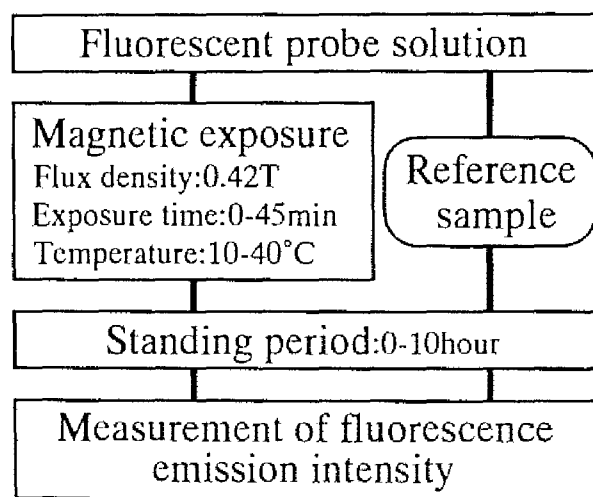


Fig.3-2 Schematic drawing of the experimental procedure.

磁場効果の尺度としては磁場照射時の値と磁場無照射時の値の比である I_{pm}/I_{p0} を用いた。測定は各実験条件において約 20 回行い、得られた値の平均値をその条件下での I_{pm}/I_{p0} の値とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 AS 水溶液に対する磁場効果

AS 水溶液に対する磁場効果を種々の実験条件下で検討し、第 2 章での磁場効果と比較した。

3.3.1.1 磁場照射時間と磁場効果

磁場照射時間を変化させて蛍光強度への磁場の影響を検討した。磁場照射時間 t_e に対する I_{pm}/I_{p0} の値を Fig.3-3 に示す。 I_{pm}/I_{p0} の値は照射時間 20 分程まではほぼ 1 で、その後照射時間とともに増加し、30 分程で約 1.06 の一定値に達した。この結果、磁場照射により蛍光強度が増加することが明らかとなった。また Fig.2-6 に示した実験(1)と実験(2)における磁場効果の t_e 依存性と比較すると、実験系が全く異なるにもかかわらず、効果が一定となる照射時間が 15～30 分であることや効果の割合がともに約 5% であることなど、両者の間には整合性がみられた。

以下の実験では、一定した効果がみられた 30 分を磁場照射時間とした。

3.3.1.2 アルコールと磁場効果

磁場効果へのアルコールの影響を検討した。エタノールの体積濃度 C_e に対する I_{pm}/I_{p0} の値を Fig.3-4 に示す。エタノール濃度の増加に伴い磁場効果は減少し、約 10% で効果はほぼなくなった。アルコール濃度の増加に伴う磁場効果の減少を示すこの傾向は、Fig.2-7 に示した磁場効果の傾向と定性的に一致しており、磁場照射による蛍光強度の増加も、蛍光プローブ自体が磁場の影響を受けて生ずるものではなく、水の存在に主に起因すると推察される。また AS はその構造式からもわかるように疎水性の強い分子であり、AS 分子近傍ではアルコール分子が容易に集まると考えられ、アルコール濃度約 10% と比較的低濃度で効果がみられなくなったものと思われる。

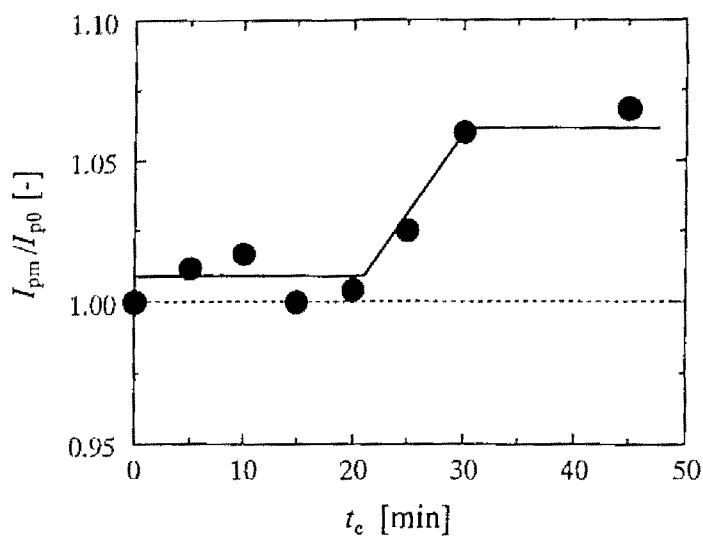


Fig.3-3 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probe As on the magnetic exposure time t_e ($B:0.42$ T, $T:25$ °C).

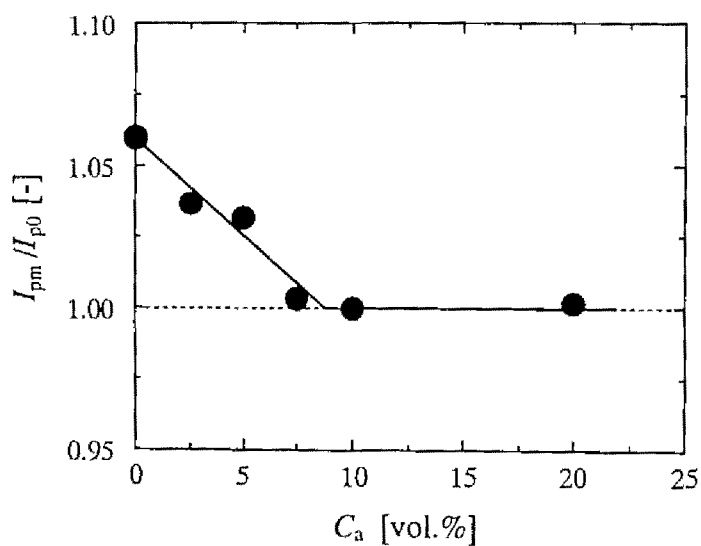


Fig.3-4 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probe As on the volume percentage C_a of ethanol in the ethanol-water mixture ($B:0.42$ T, $t_e:30$ min, $T:25$ °C).

3.3.1.3 メモリー効果

メモリー効果を調べるために、30 分間磁場照射した水溶液を所定時間放置した後に蛍光強度を測定した。放置時間 t_r に対する I_{pm}/I_{p0} の値を Fig.3-5 に示す。放置時間の増加に伴い磁場効果は減少し、約 4 時間程経過すると効果はほぼなくなる結果となった。第 2 章における磁場効果が日数オーダーで持続したのに対し、ここでは数時間と比較的短時間しか効果は持続しなかった。

3.3.1.4 温度と磁場効果

磁場照射時の水溶液温度と磁場効果の関係を検討した。温度 T に対する I_{pm}/I_{p0} の値を Fig.3-6 に示す。10～25℃で磁場照射した場合はほぼ一定した磁場効果がみられたが、30℃と 40℃で磁場照射した場合は効果がほとんどみられなかった。第 2 章の実験では室温で磁場照射した後に電解質水溶液の温度を変化させており、温度上昇に伴う磁場効果の減少は、磁場照射により安定化した水和水構造が水分子の熱運動の増加により破壊されることによると推察した。ここでは磁場照射時の水溶液温度を変化させており、同様に考えることはできない。しかし 25～30℃付近で磁場効果が減少することは両者の間で一致しており、30℃以上の水溶液構造は磁場の影響を受けにくく、低温において磁場照射により安定化した水の構造も 30℃以上では保持できないとすると、両実験結果は定性的に整合するものと思われる。

3.3.2 その他の蛍光プローブ水溶液に対する磁場効果

蛍光プローブの炭素鎖の有無と磁場効果の関係を調べた。DADAB と DAA 水溶液で得られた I_{pm}/I_{p0} の値を磁場照射時間 t_r に対してプロットした結果を Fig.3-7 に示す。炭素鎖を持つ DADAB では磁場照射時間の増加に伴い I_{pm}/I_{p0} の値も増加し、25 分程で一定となる磁場効果がみられたが、炭素鎖を持たない DAA では I_{pm}/I_{p0} の値は変化せず、効果はみられなかった。炭素鎖の有無のみが異なる他の 2 組の蛍光プローブ (HUF と UF、OAFL と FL) についても同様に磁場効果を検討したところ、Fig.3-8 と Fig.3-9 に示すように、炭素鎖を持つ HUF と OAFL では磁場効果がみられたが、炭素鎖を持たない UF や FL では効果がみられなかった。これらの結果、磁場効果は炭素鎖の有無と深く関連していることが明らかとなった。

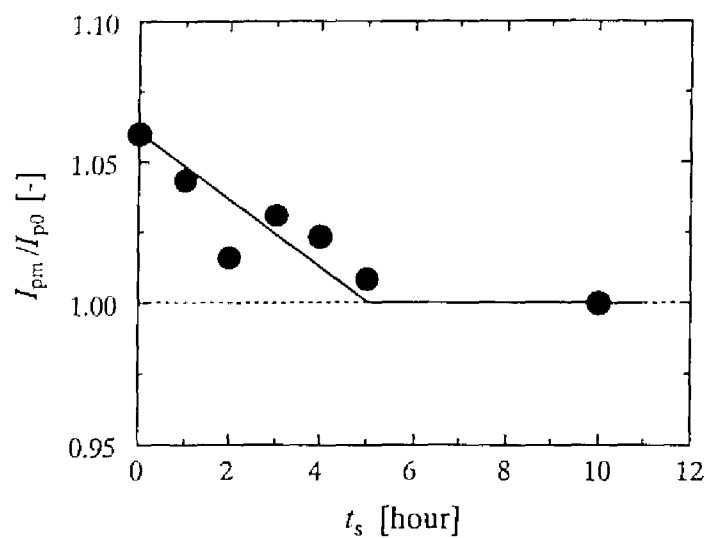


Fig.3-5 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probe As on the standing period t_s after the magnetic exposure ($B:0.42$ T, $t_e:30$ min, $T:25$ °C).

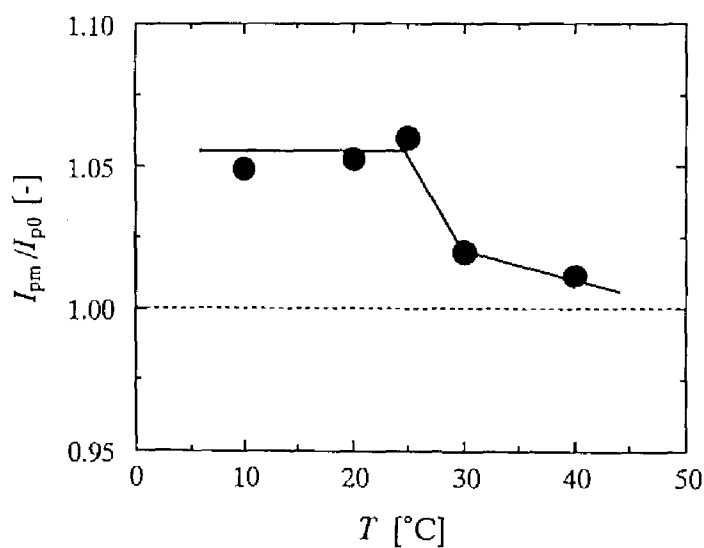


Fig.3-6 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probe As on the temperature T at which the solution was magnetized ($B:0.42$ T, $t_e:30$ min).

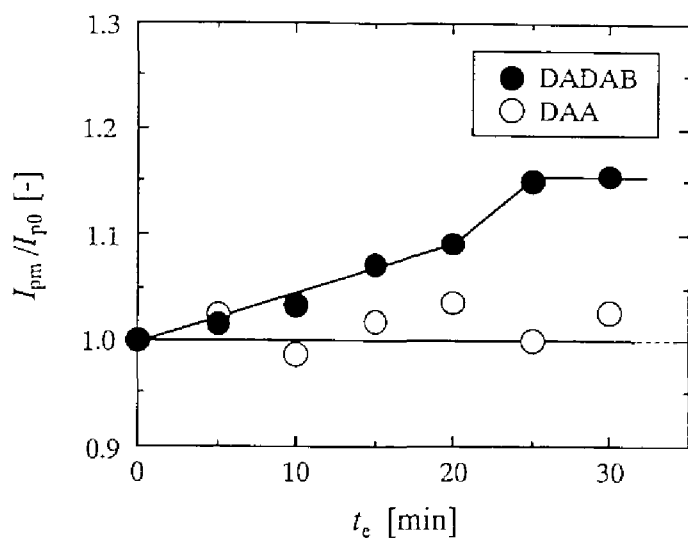


Fig.3-7 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probes DADAB and DAA on the magnetic exposure time t_e ($B:0.42$ T, $T:25$ °C).

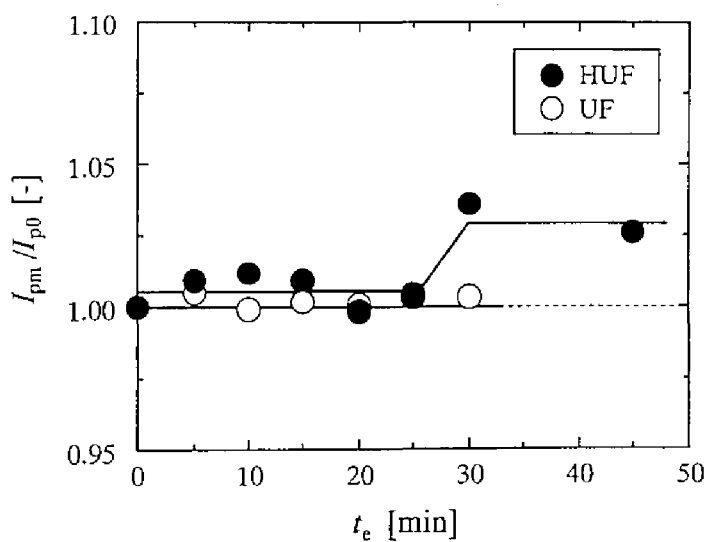


Fig.3-8 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probes HUF and UF on the magnetic exposure time t_e ($B:0.42$ T, $T:25$ °C).

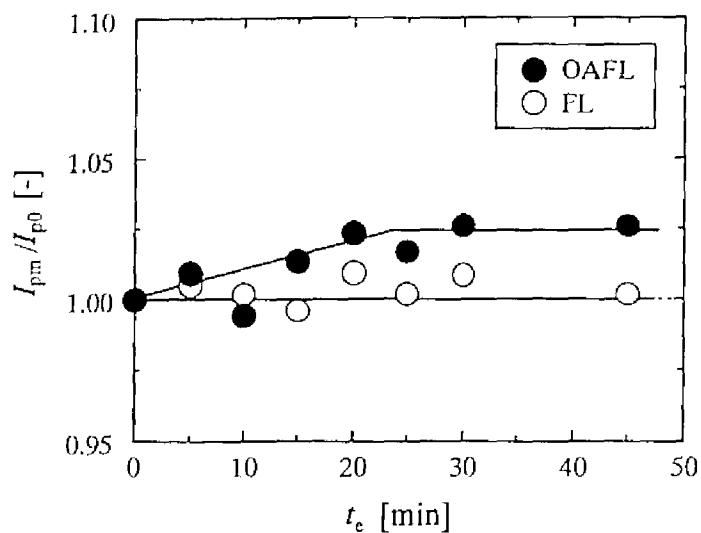


Fig.3-9 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probes OAFL and FL on the magnetic exposure time t_e ($B:0.42$ T, $T:25$ °C).

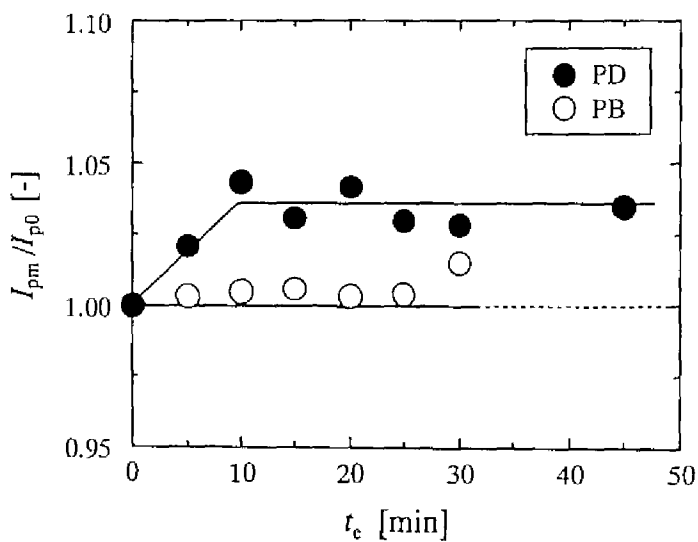


Fig.3-10 Dependence of I_{pm}/I_{p0} for the probes PD and PB on the magnetic exposure time t_e ($B:0.42$ T, $T:25$ °C).

炭素鎖の長さが異なる PD と PB を用いて磁場効果を検討した。結果を Fig.3-10 に示す。長い炭素鎖を持つ PD では他の炭素鎖を持つ蛍光プローブと同様に磁場効果がみられた。一方、炭素鎖の短い PB では効果がほとんどみられず、炭素鎖の長さも磁場効果と関連していると考えられる。

3.3.3 磁場効果のメカニズム推定

これまでの実験結果により、長い炭素鎖を持つ蛍光プローブの水溶液に磁場照射した場合に蛍光強度が増加することが明らかとなった。以下ではそのメカニズムを推定した。

3.3.3.1 温度並びにアルコール濃度と蛍光強度

蛍光プローブ水溶液の温度並びに水溶液中のエタノール濃度と蛍光強度の関係を調べるにより、磁場照射による蛍光強度増加の要因を検討した。 $T=25^{\circ}\text{C}$ での蛍光強度を $I_{p0}(T=25)$ とし、各温度での蛍光強度をその値で割った $I_p/I_{p0}(T=25)$ の値を T に対して Fig.3-11(a)に、 $C_s=0\text{vol.}\%$ での蛍光強度を $I_{p0}(C_s=0)$ とし、各エタノール濃度での蛍光強度をその値で割った $I_p/I_{p0}(C_s=0)$ を C_s に対して Fig.3-11(b)にそれぞれ示す。測定結果を直線近似によりフィッティングして得られた直線も合わせて示す。水溶液温度の上昇に伴い蛍光強度は減少し、 40°C では 25°C での値よりも約25%減少、 10°C では約10%増加した。一方、エタノール濃度の増加に伴い蛍光強度は増加し、濃度75vol.%では0vol.%での値よりも50%以上増加した。蛍光プローブが溶媒特性の変化に敏感に反応することから、これらの蛍光強度の変化は蛍光プローブ近傍の水分子の運動性の変化と溶媒の親水性から疎水性への変化により生じたと考えられる。

Fig.3-3 に示したように、 $T=25^{\circ}\text{C}$ で $C_s=0\text{vol.}\%$ の蛍光プローブ水溶液に30分間磁場照射することにより $I_{pm}/I_{p0}=1.060$ が得られている。この磁場照射による蛍光強度の増加の割合は、フィッティング直線により約 6.4°C の温度低下に相当し、又は約2.3vol.%のエタノール水溶液に相当することがわかる。従って磁場照射による蛍光強度の増加の要因として次の2つが考えられる。

- (1) 磁場照射により蛍光プローブ近傍の水分子の運動性が低下した。
- (2) 磁場照射により蛍光プローブ近傍の水構造の疎水性が強まった。

次に、これらを引き起こすメカニズムについて考察した。

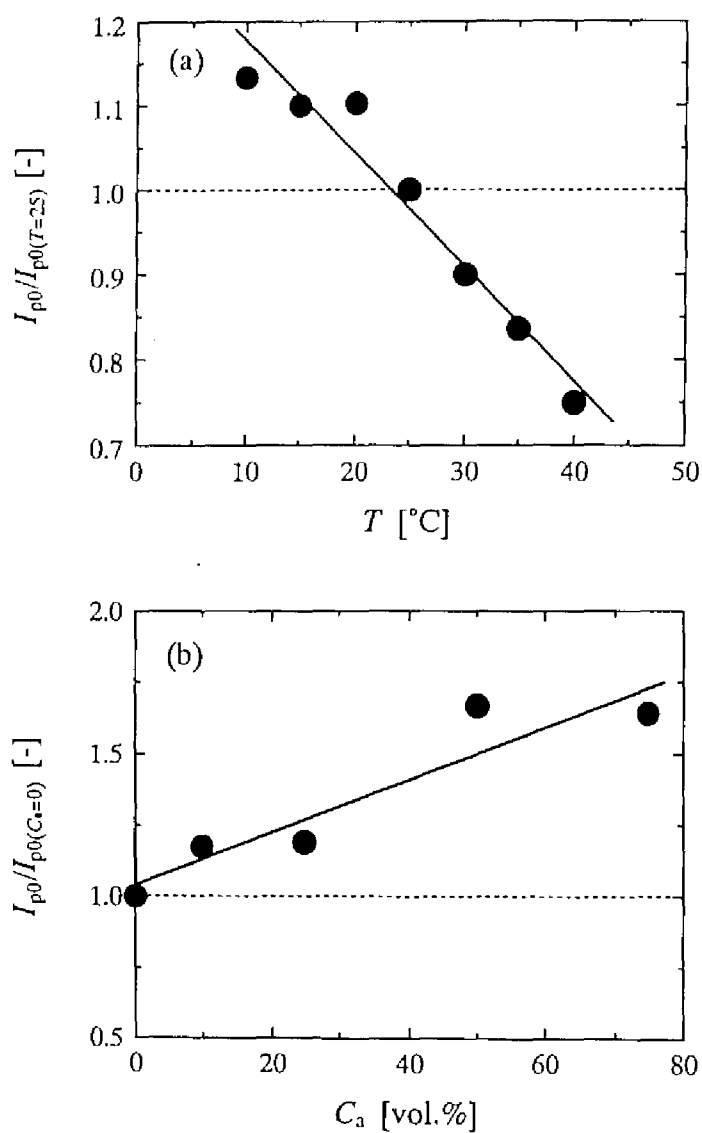


Fig.3-11 (a) Dependence of $I_{p0}/I_{p0(T=25)}$ for the probe As on the temperature T and the fitted straight line and (b) Dependence of $I_{p0}/I_{p0(C_a=0)}$ for the probe As on the volume percentage of ethanol C_a ($T:25^{\circ}\text{C}$) and the fitted straight line.

3.3.3.2 磁場照射による蛍光強度増加のメカニズム

磁場照射による蛍光強度の増加が長い炭素鎖を持つ蛍光プローブの水溶液のみでみられたことから、炭素鎖近傍の水が磁場の影響を受けたと推察される。一般的に、炭素鎖の様な疎水基近傍の水は疎水性水和していると言われている⁵⁹⁾。その構造は氷に類似した構造であると考えられているが⁶⁰⁾、氷に似た構造の形成は逆に疎水性物質の溶解度を高めるとして反対する意見もある⁶¹⁾。また水分子が水素結合でつながった多面体構造を形成し、そのかごの中に疎水性物質を閉じこめるというクラスレート水和物の形成も考えられているが⁶²⁾、疎水性水和の具体的な構造についてはあまり明らかとなっていないのが現状である。しかし、少なくとも疎水基近傍ではバルク水よりも安定した秩序だった水和水構造を形成していることは、バルク中の水分子と疎水基近傍の水分子の熱運動性の違いにより明らかなものと考えられている⁶³⁾。

以上のことから、Fig.3-12 に示すように磁場照射により蛍光プローブの疎水基近傍の秩序だった水和水構造がさらに安定化するために、水和水分子の運動性が低下し、又は水和水構造の疎水性が増加するために蛍光強度が増加したと推察される。

3.4 結言

溶媒のミクロ構造の変化に敏感に反応する蛍光プローブを用い、分子オーダーで磁場効果を検討した結果、長い炭素鎖を持つ蛍光プローブ水溶液の蛍光強度が磁場照射により増加することが明らかとなった。この蛍光強度の増加は、炭素鎖近傍の水和水構造の安定化に起因すると推察され、磁場効果と疎水性水和構造との関連性が示唆された。

磁場効果の磁場照射時間やアルコール濃度、温度の依存性、およびメモリー効果の存在など、実験系が全く異なるにもかかわらず、本実験結果は前章における結果と少なくとも定性的には整合するものとなり、水溶液への磁場効果の再現性が示された。

3.5 記号説明

B	:	磁束密度	[T]
C_e	:	AS 水溶液中のエタノール体積濃度	[vol.%]
I_p	:	蛍光強度	[-]

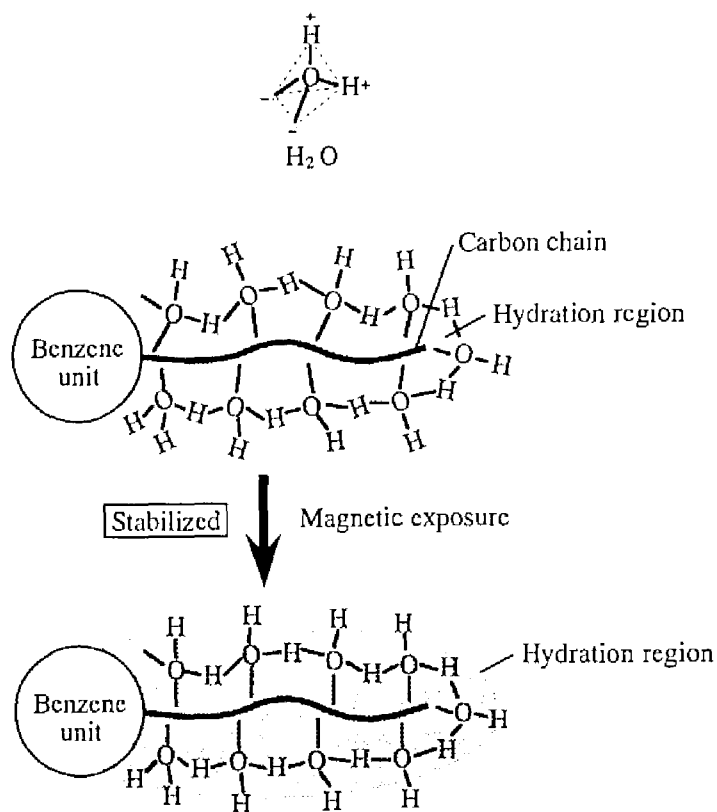


Fig.3-12 Schematic drawing of the change of hydration around a carbon chain by the magnetic exposure.

I_{p0}	:	磁場無照射時の I_p	[-]
$I_{p0}(C_s=0)$:	$C_s=0$ における I_{p0}	[-]
I_{pm}	:	磁場照射時の I_p	[-]
$I_{p0}(T=25)$:	$T=25$ における I_{p0}	[-]
T	:	水溶液温度	[℃]
t_e	:	磁場照射時間	[min]
t_s	:	磁場照射後の放置時間	[hour]

第4章

固液界面への磁場効果のAFMによる検証

～磁場照射による水溶液構造変化の分子オーダーでの直接測定～

4.1 緒言

第2章での磁場照射によるイオン吸着速度の低下と第3章での蛍光プローブ水溶液の蛍光強度増加は、磁場照射によるイオン水和水構造、固体表面吸着水構造および疎水性水和水構造の安定化に起因すると推察した。しかし磁場効果に対して間接的な情報しか与えない前章までの実験結果からは、それらの構造変化を明確にすることはできなかった。そこで本章では、磁場照射による水溶液構造の変化を直接測定することを目的とし、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）を用いた水溶液中の表面間相互作用力測定により、固液界面吸着層の厚さ、表面電位および水溶液のバルク特性への磁場効果を検討した。

AFMでは、水溶液中で探針と固体表面間の距離を0.1nmの精度で制御し、両表面間の相互作用力の表面間距離依存性を直接測定することが可能である^{54,64-66}。本装置を用いると、探針と固体表面の接近時に固液界面吸着層を押し退けるために必要な吸着層斥力が測定され、その吸着層の厚さを求めることができる。アルカリ金属イオンの種類を変えた吸着層斥力の測定により吸着層厚さが $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ の順になることが明らかにされ、この結果からFig.4-1に示す下記の推察が行われている^{54,66}。

- (1) Li^+ や Na^+ などの水和の強いイオンは固体表面と直接接することなく水を挟んで吸着するため、吸着層厚さが大きい。
- (2) K^+ や Cs^+ などの水和の弱いイオンは固体表面に直接吸着し、周囲の水分子との相互作用が弱いために吸着層厚さが小さい。

またAFMでは、探針の先に接した粒子と固体表面間の相互作用力測定により、両表面間に作用する静電的反発力、表面電位および水溶液のバルク特性を求めることが可能である⁶⁷⁻⁷⁰。得られた測定結果は、表面間距離と静電的反発力の関係を理論的に導出したDLVO理論⁷¹と整合することが確認されている。

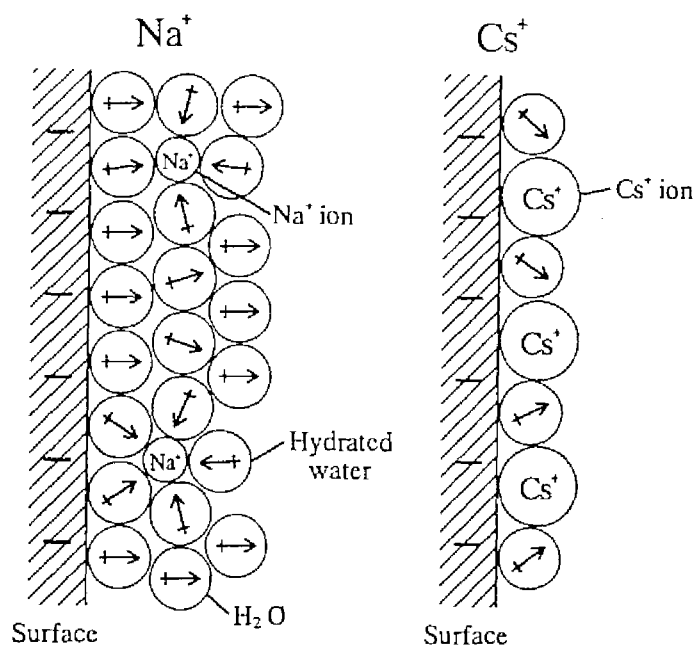


Fig.4-1 Model of adsorbed layer for Cs^+ and Na^+ ^{54,67)}.

Table 4-1 Characteristics of H_2O and D_2O ⁷⁹⁾.

Characteristic	Unit	D_2O	H_2O
Boiling point	[°C]	101.55	100.15
Melting point	[°C]	3.96	0.15
Density ^{a)}	[g/cm ³]	1.104	0.997
Molecular volume ^{a)}	[cm ³ /mol]	18.133	18.069
Viscosity ^{a)}	[cP]	1.0966	0.8904
Surface tension ^{a)}	[N/m]	0.07193	0.07196
Permittivity ^{a)}	[-]	74.86	77.94

a) at 25 °C.

本章で検討した事項は、次の4つに分類される。

(1) 固液界面吸着層厚さへの磁場の影響

水溶液中の探針－雲母表面間相互作用力測定により吸着層厚さを決定し、磁場照射した水溶液と無照射水溶液での厚さを比較することにより、磁場の水溶液構造への影響を検討した。

(2) 表面電位と水溶液バルク特性への磁場の影響

微粒子のマクロな表面電位を表すゼータ電位の磁場照射による低下が報告されている⁸⁾。それに対応する実験として、探針先に接着したシリカ粒子と雲母表面間の相互作用力の直接測定により導出される表面電位への磁場の影響を検討した。また水溶液のバルク特性への磁場効果も同じ測定系を用いて検討した。

(3) イオン水和特性と磁場効果の関連性

第2章では構造破壊イオンにおいて磁場効果がみられ、構造形成イオンでは効果がみられず、イオンの水和特性と磁場効果との関連性が示唆された。しかし実験系がマクロであるために直接的な情報を得ることができなかった。本章では水和特性の異なる種々のイオンを用い、AFMによる測定から得られる分子オーダーでの情報をもとにイオンの水和特性と磁場効果の関連性を検討した。

(4) 水素結合と磁場効果の関連性

磁場の水和水構造への影響を理解する上で、水の水素結合と磁場効果の関係を明らかにすることは重要であると考えられる。Table 4-1 に示すように重水は軽水よりも沸点や凝固点が高く、密度や粘度なども大きい。これは重水の方が軽水よりも水素結合が強いためであると考えられている⁷²⁻⁷⁴⁾。そこで重水に対する磁場効果を調べ、軽水での効果と比較することにより水素結合と磁場効果の関連性を検討した。

4.2 実験

4.2.1 用いた物質

用いたイオンとその物性値を Table 4-2 に示す。電解質として主に KCl を使い、磁場効果と陽イオン種との関係を調べる場合には陰イオンに Cl⁻ を持つ種々の電解質を、磁場効果と陰イオン種との関係を調べる場合には陽イオンに K⁺ または Li⁺ を持つ種々の電解質を用いた。磁場効果への電解質濃度の影響を検討する場合以外では、電解質水溶液濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ で一定とした。磁場効果へのアルコールの影響を検討する場合は、所定濃度のメタノールを含む KCl 溶液を用いた。磁場効果と水素結合の関係を調べるための重水中での AFM による測定では、純度 99.9% の重水 (Aldrich Chemical Co., Inc.) に電解質を溶解した濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の KCl、LiCl、NaCl、RbCl、CsCl 溶液を用いた。

4.2.2 AFM とその測定原理

用いた AFM 装置 (Nanoscope-III D, Digital Instruments) の概略図を Fig.4-2(a) に示す。表面間相互作用力測定は図中灰色で示した測定部で行われ、その測定部の拡大図を Fig.4-2(b) に示す。固体表面としては分子オーダーで平滑な壁開直後の雲母表面を用いた。Fig.4-2(c) に示すような片持ち板バネであるカンチレバー (Si₃N₄-oxide probe, Digital Instruments) のレバーの長さは 125 μm で材質は Si₃N₄、バネ定数は 0.58 N/m である。レバーの自由端には頂点の曲率半径が 10~50 nm の四角錐の SiO₂ 被覆探針が付いている。シリカ粒子と雲母表面間の相互作用力測定では、Fig.4-2(d) に示すように探針の先に粒径 4.0 μm のシリカ粒子 (株式会社トクヤマ) を微量のエポキシ系接着剤で接着したコロイドプローブを用いた。

測定原理は次の通りである。Fig.4-2(b) に示すようにカンチレバーを液相セルに取り付け、液相セルと雲母表面間を O-リングで仕切り水溶液を注入する。電圧により伸縮する piezo 圧電素子の特性を利用して、探針と雲母表面間の距離を nm オーダーで制御する。探針と雲母表面間に斥力が作用する場合はレバーは上方向にたわみ、引力が作用する場合は下方向にたわむ。そのときのレバー裏面でのレーザー反射光の位置変化を二分光検出器により nm オーダーで検知し、表面間距離に対する相互作用力を得る。

Table 4-2 Characteristics of ions employed^{21,29}.

Ion	Hydration	Crystal ion radius r_c [pm]	Translation	Rotation	
	Gibbs		correlation ^{a)}	correlation ^{a)}	
	energy $-\Delta G$ [kJ/mol]		time τ_T/τ_T^* [-]	time τ_R/τ_R^* [-]	
Li^+	510	90	1.90	2.3	Structure ordering ion
Na^+	410	116	1.30	1.6	
K^+	337	152	0.71	0.9	Structure disordering ion
Rb^+	316	166	0.60	0.6	
Cs^+	283	181	0.56	0.5	
Mg^{2+}	1904	86	3.94	5.2	
Ca^{2+}	1592	114	1.62	3.5	Structure ordering ion
Sr^{2+}	1446	132	1.79	3.1	
Ba^{2+}	1317	149	1.03	2.7	Structure disordering ion
Cu^{2+}	2080	74			
Co^{2+}	2004	79			
Fe^{2+}	1908	92			
Mn^{2+}	1830	97			
F^-	434	119	1.41	2.3	Structure ordering ion
Cl^-	317	167	0.84	0.9	
Br^-	303	182	0.78	0.6	Structure disordering ion
I^-	257	206	0.77	0.3	

a) τ_T and τ_R for hydrated water molecules. τ_T^* and τ_R^* for water molecules in a bulk. $\tau_T^* \approx \tau_R^* \approx 10^{-12}$ s.

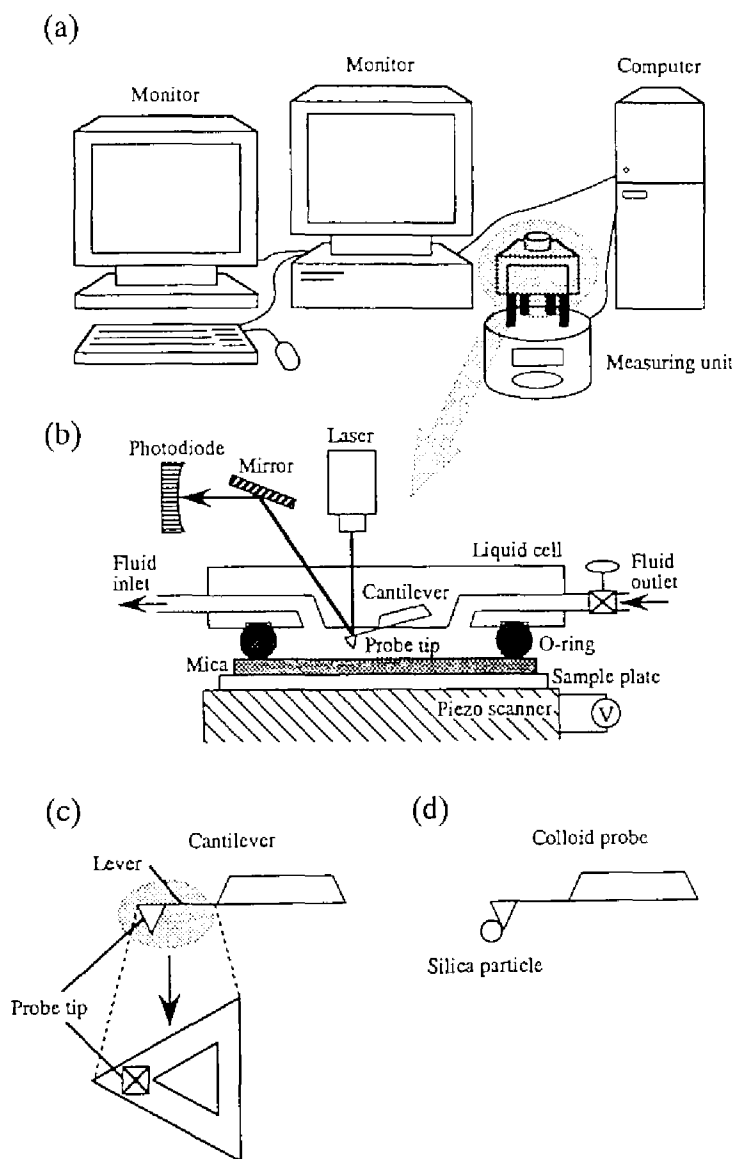


Fig.4-2 Schematic drawings of (a) AFM apparatus, (b) measuring system, (c) a cantilever and (d) a cantilever with a silica particle.

一般的に得られる相互作用力の概略図を Fig.4-3 に示す。探針と雲母表面が接近するにつれて電気二重層の重なりによる静電的反発力がみられ、表面間距離が数 nm になると van der Waals 引力により探針が雲母表面へジャンプする。さらに接近すると固液界面吸着層を押し退けるために必要な吸着層斥力が測定される。

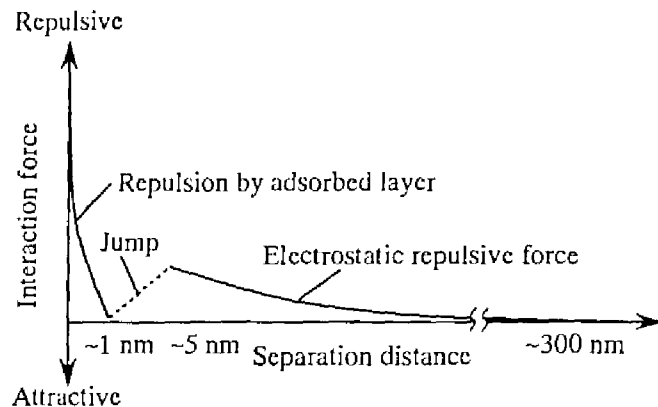


Fig.4-3 Schematic drawing of a typical force curve given by AFM measurement.

DLVO 理論によると、陽イオンと陰イオンの価数が 1:1 の電解質水溶液中において、表面電位の絶対値が 25mV 以下の球-平板間の静電的反発力は、次の指数関数式で与えられる⁷⁾。

$$F = 4\pi R \epsilon_0 \epsilon \psi_1 \psi_2 \kappa \exp(-\kappa h) \quad (4-1)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 Z^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}} \quad (4-2)$$

ここで F は静電的反発力、 h は表面間距離、 R は球の曲率半径、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は溶液の比誘電率、 ψ_1 と ψ_2 は球と平板の表面電位、 κ は電気二重層厚さの逆数、 n_0 はイオンの個数濃度、 Z はイオンの価数、 e は電子電荷、 k_B はボルツマン定数、 T は温度をそれぞれ表す。 κ は式 (4-2) に示すようにイオンの濃度と価数、温度などを変数として持つ値で、水溶液のバルク特性を表す。

Fig.4-4 に $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の KCl 水溶液中で得られた探針－雲母表面間の相互作用力の例を示す。探針の曲率半径が小さいために式 (4-1) 中の R の値が小さくなり、両表面間には静電的反発力がほとんど作用せず、引力によるジャンプと吸着層斥力が支配的となる。本実験ではジャンプの着地点を吸着層の厚さ d とした。

一方 Fig.4-5 に示すように、 $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の KCl 水溶液中のシリカ粒子－雲母表面間の測定では、粒子半径が大きく、両表面とも水溶液中で負に帯電しているために、静電的反発力が支配的な相互作用力が得られる。この相互作用力曲線に式 (4-1) の指数関数によりフィッティングを行うと、図中に示すようにデータの曲線と良く一致し、得られる指数関数の切片と傾きにより $\psi_1\psi_2$ と κ の値を求めることができる。例として、 $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の KCl 水溶液中の測定で得られた値は $\kappa = 0.0337 \text{ 1/nm}$ でありイオン添加量から推算した値 0.0316 1/nm とほぼ一致し、 $(\psi_1\psi_2)^{1/2} = -111 \text{ mV}$ で雲母表面のゼータ電位の実測値 $-130 \text{ mV}^{25)}$ と整合性のあるものとなっている。

上で述べたように、式 (4-1) は表面電位の絶対値が 25 mV 以下の条件のもとで導出されたものであり本実験系には適当ではない。しかし本実験では、磁場の表面電位への影響を磁場照射時と無照射時の比の値を用いて検討することと、フィッティングがデータと良く一致することから式 (4-1) を採用した。

4.2.3 磁場効果の検討方法

Fig.4-6 に示す手順により磁場効果を検討した。用いた磁場は、前章までと同じ磁束密度 0.42 T の静磁場である。電解質水溶液に所定時間磁場照射した後に AFM による測定を行い、探針－雲母表面間の測定から d_m の値、シリカ粒子－雲母表面間の測定から $\psi_{1m}\psi_{2m}$ と κ_m の値を得た。メモリー効果を調べる場合は、磁場照射した水溶液を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で所定時間放置した後に測定を行った。またそれぞれの実験条件において、磁場無照射の水溶液についても同様に測定を行い、 d_0 、 $\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_0 の値を得た。

磁場効果の尺度としては、磁場照射時の値と磁場無照射時の値の比である d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 を用いた。測定は各実験条件において雲母表面の測定位置と水溶液を変えながら約 50 回行い、得られた値の平均値をその条件下での d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値とした。

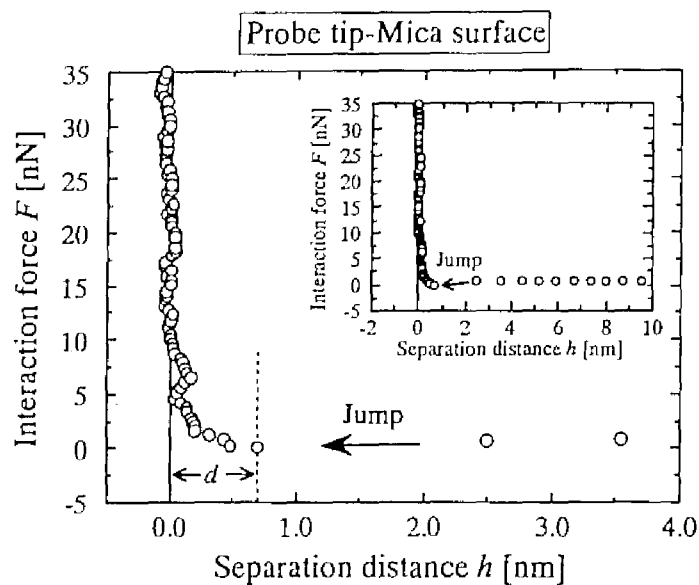


Fig.4-4 A typical AFM force curve measured between a probe tip and a mica surface in a KCl 1×10^{-4} kmol/m³ solution.

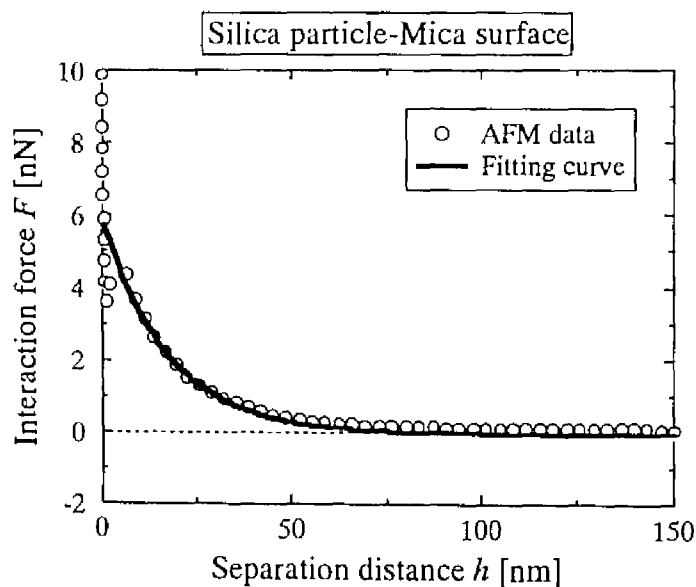


Fig.4-5 A typical AFM force curve measured between a silica particle and a mica surface in a KCl 1×10^{-4} kmol/m³ solution.

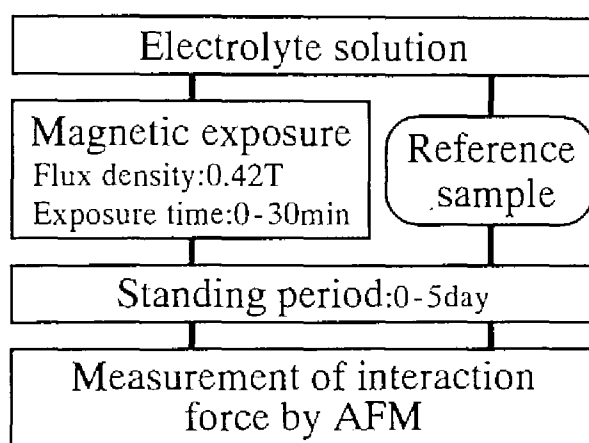


Fig.4-6 Schematic drawing of the experimental procedure.

4.3 結果と考察

4.3.1 KCl 水溶液に対する磁場効果

KCl 水溶液に対する磁場効果を種々の実験条件下で検討した。

4.3.1.1 磁場照射時間と磁場効果

磁場照射時間を変化させて磁場効果を検討した。磁場照射時間 t_e に対する d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.4-7 に示す。 d_m/d_0 の値は照射時間とともに増加し、20 分程で約 1.19 の一定値に達した。この結果は、磁場照射した水溶液により形成される吸着層の厚さが、磁場無照射の水溶液により形成される吸着層の厚さよりも増加することを示し、磁場照射により水溶液構造が変化することを分子オーダーで直接証明している。一方 κ_m/κ_0 の値は変化せず、磁場照射は水溶液のバルク特性に影響を及ぼさないものと推察される。 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ の値は照射時間の増加に伴い減少し、15 分程で約 0.95 の一定値に達した。この傾向は、磁場照射により微粒子ゼータ電位が低下したマクロ系での実験結果にみられる傾向⁸⁾と一致し、電位低下の割合も共に約 5%と、両データには整合性がみられる。

d_m/d_0 と $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ の t_e 依存性を比較すると、照射時間の増加に伴い効果が増加して約 20 分程で一定になるなど、測定系が異なるにも関わらず両者は対応した傾向を示しており、磁場照射による吸着層厚さの増加と表面電位低下の関連性が示唆された。

以下の実験では、一定した効果がみられた 30 分を磁場照射時間とした。

4.3.1.2 アルコールと磁場効果

磁場効果へのアルコールの影響を検討した。メタノールの体積濃度 C_m に対する d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.4-8 に示す。 κ_m/κ_0 の値は変化しないが、メタノール濃度の増加に伴い d_m/d_0 と $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ の値の 1 からのずれは共に減少し、約 40%で効果がほとんどみられなくなった。この結果はアルコール濃度の増加、即ち水の混合比の減少に伴い効果も減少することを示しており、磁場効果が主に水の存在に起因することが追認された。

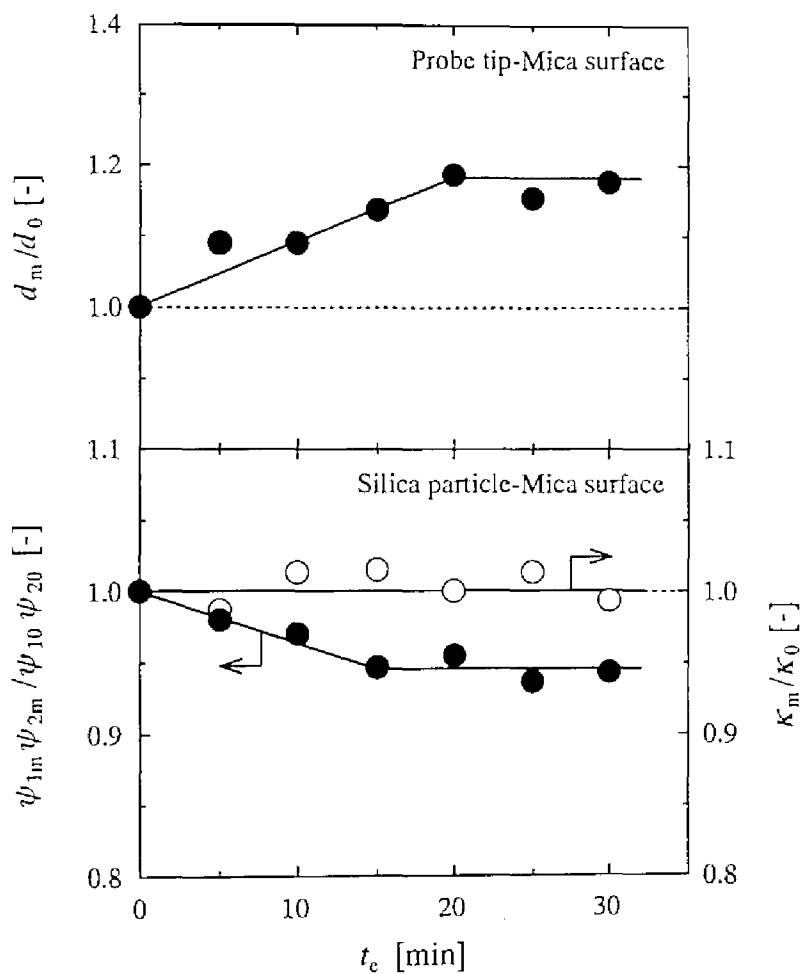


Fig.4-7 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, $C_e:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.42$ T, $T:25$ °C).

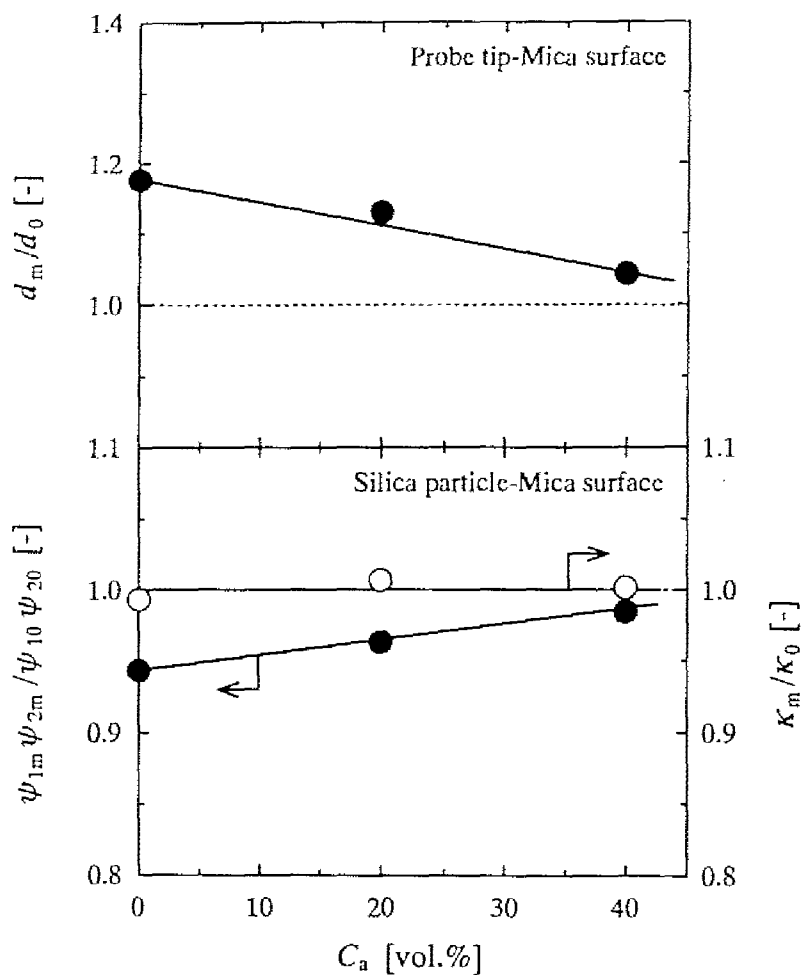


Fig.4-8 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the volume percentage C_a of methanol in the methanol-water mixture (electrolyte:KCl, $C_e:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.42$ T, $t_e:30$ min, $T:25$ °C).

4.3.1.3 メモリー効果

メモリー効果を調べるために、30 分間磁場照射した水溶液を所定時間放置した後に測定を行った。放置時間 t_f に対する d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.4-9 に示す。 κ_m/κ_0 の値は前記のデータと同じく変化しなかった。一方 d_m/d_0 と $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ の値は $t_f=5\text{day}$ でほぼ1となり磁場効果がなくなるが、少なくとも1~2 日間は効果が持続することが分かる。前章までの実験結果と比較して持続時間に違いがみられるものの、本実験でもメモリー効果が確認された。特に本実験は分子オーダーでの直接測定であり、メモリー効果の存在が分子オーダーで確認されたものとして興味深い。

4.3.1.4 温度と磁場効果

磁場効果と水溶液温度の関係を調べるために、磁場照射後の水溶液温度を変化させて測定を行った。温度 T に対する d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.4-10 に示す。吸着層厚さ、表面電位のいずれにおいても10~25℃の低温域では共に一定した磁場効果がみられるが、30℃以上の高温域では効果が減少し、50℃では効果がほぼなくなる結果となった。第2 章と第3 章での磁場効果においても同様な傾向がみられている。

4.3.1.5 電解質濃度と磁場効果

KCl 濃度を変化させてAMF 測定を行い、磁場効果への電解質濃度の影響を検討した。濃度 C_e に対する d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.4-11 に示す。吸着層厚さ、表面電位のいずれにおいても、 $C_e \geq 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ では共にほぼ一定した磁場効果がみられたが、 $C_e < 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ では効果が減少して $C_e = 1 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ では効果がほとんどなくなった。この結果は磁場効果が水中のイオンの存在と関連していることを示唆するものと思われる。

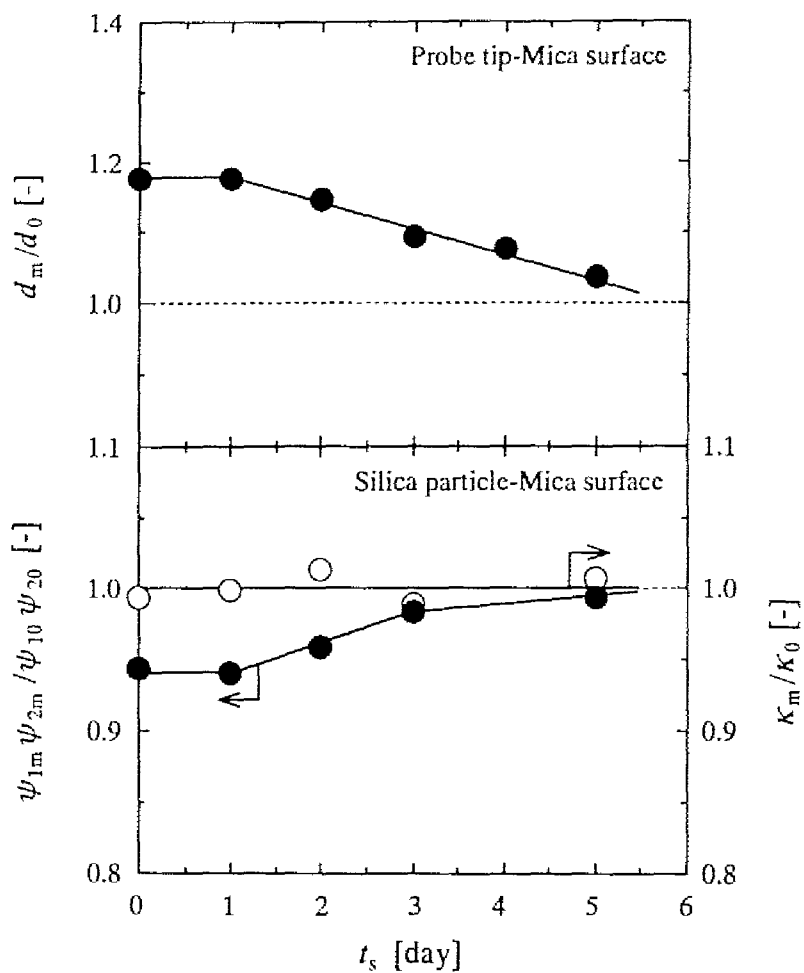


Fig.4-9 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the standing period t_s after the magnetic exposure (electrolyte: KCl, C_e : 1×10^{-4} kmol/m³, B : 0.42 T, t_e : 30 min, T : 25 °C).

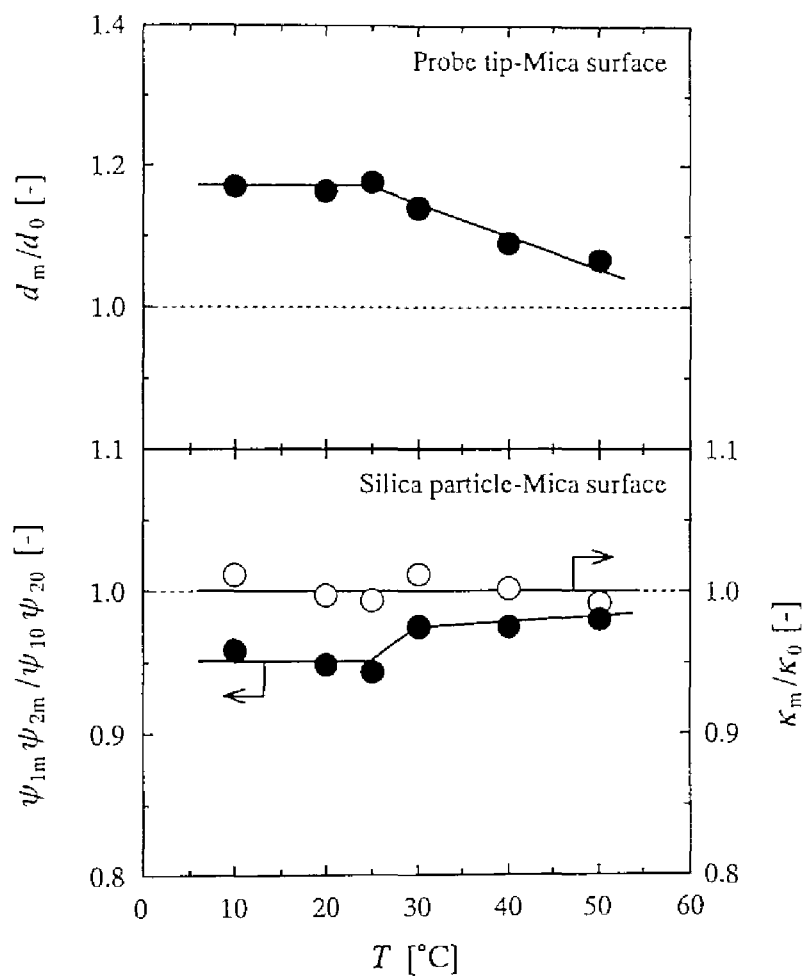


Fig.4-10 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the solution temperature T (electrolyte:KCl, $C:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.42$ T, $t:30$ min).

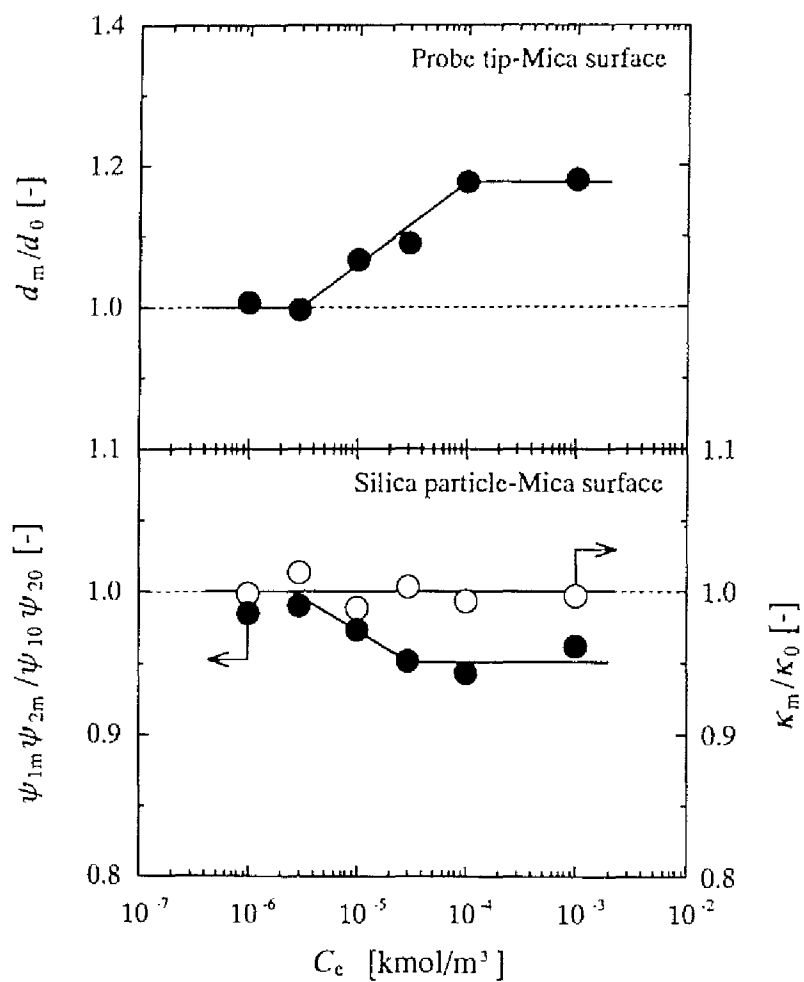


Fig.4-11 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the electrolyte concentration C_e (electrolyte:KCl, B :0.42 T, t :30 min, T :25 °C).

4.3.2 磁場無照射水溶液の吸着層厚さ

種々の電解質水溶液と重水溶液への磁場効果を検討する前に、磁場無照射の電解質水溶液と重水溶液を用いて、吸着層厚さとイオンの水和特性、イオンの特異吸着および水素結合の関係を調べた。

4.3.2.1 イオン水和特性と吸着層厚さ

種々のアルカリ金属イオンの磁場無照射水溶液中において、探針－雲母表面間の相互作用力測定を行った。測定結果を Fig.4-12 に示す。雲母表面は水溶液中で負に帯電しているために、陽イオンが主に吸着すると考えられる。吸着層厚さは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順となり、これは次の理由により各イオンの水和特性を表していると考えられる。

- (1) Li^+ と Na^+ などの構造形成イオンは安定した大きな水和水構造を持つために吸着層厚さが大きい。
- (2) K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ などの構造破壊イオンは水和が弱く、水和イオン径が小さいために吸着層厚さが小さい。

従って、吸着層厚さは水和イオンの大きさにほぼ比例すると推察される。

4.3.2.2 イオン特異吸着と吸着層厚さ

種々のハロゲンイオンの磁場無照射水溶液中において、探針－雲母表面間の相互作用力測定を行った。陽イオンが K^+ と Li^+ のそれぞれの場合の d_0 の値を陰イオンの水和ギブスエネルギー ($-\Delta G$) に対して Fig.4-13 に示す。 K^+ では各陰イオンの間で吸着層厚さに違いがみられ、その厚さは $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ の順となった。この傾向は各イオンの特異吸着力の大きさの順と一致しており⁷⁶⁾、陰イオンが同符号の電荷を持つ雲母表面に特異吸着することを示すものと思われる。一方、 Li^+ では吸着層厚さの違いがほとんどみられず、 K^+ の場合のような特異吸着がほぼ起こらないと推察される。

特異吸着については Fig.4-14(a) に示すモデルが提案されており、陰イオンには静電的相互作用の他に化学的な相互作用が働き、負電荷を持つ固体表面に直接吸着すると考えられている^{77,78)}。しかしこのモデルでは陽イオンは特異吸着に関与しておらず、陽イオン種により特異吸着の有無が生じることを示すこの実験結果を説明することは困難である。そこで得られた結果に対して下記のように推察した。

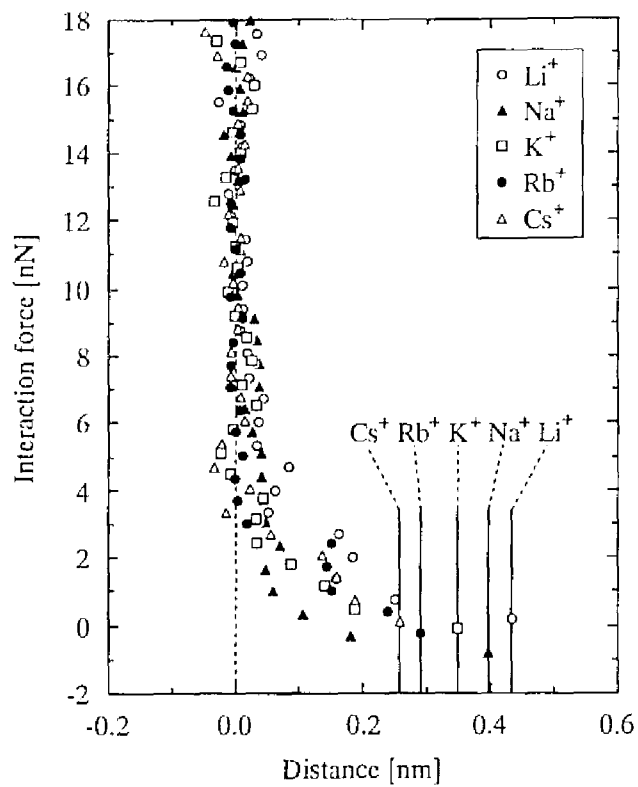


Fig.4-12 Force curves for the alkaline metal ions measured between a probe tip and a mica surface (anion: Cl^- , $C: 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, $T: 25^\circ \text{C}$).

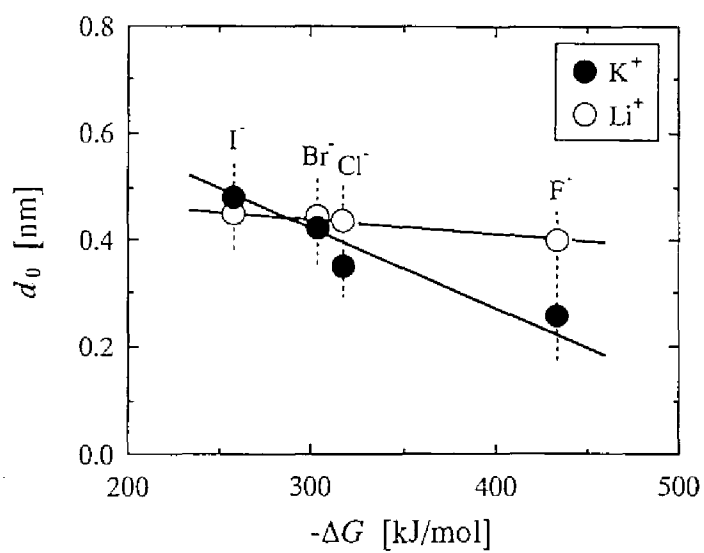


Fig.4-13 Dependence of d_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the halide ion employed (cation: K^+ or Li^+ , $C_e: 1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $T: 25^\circ C$).

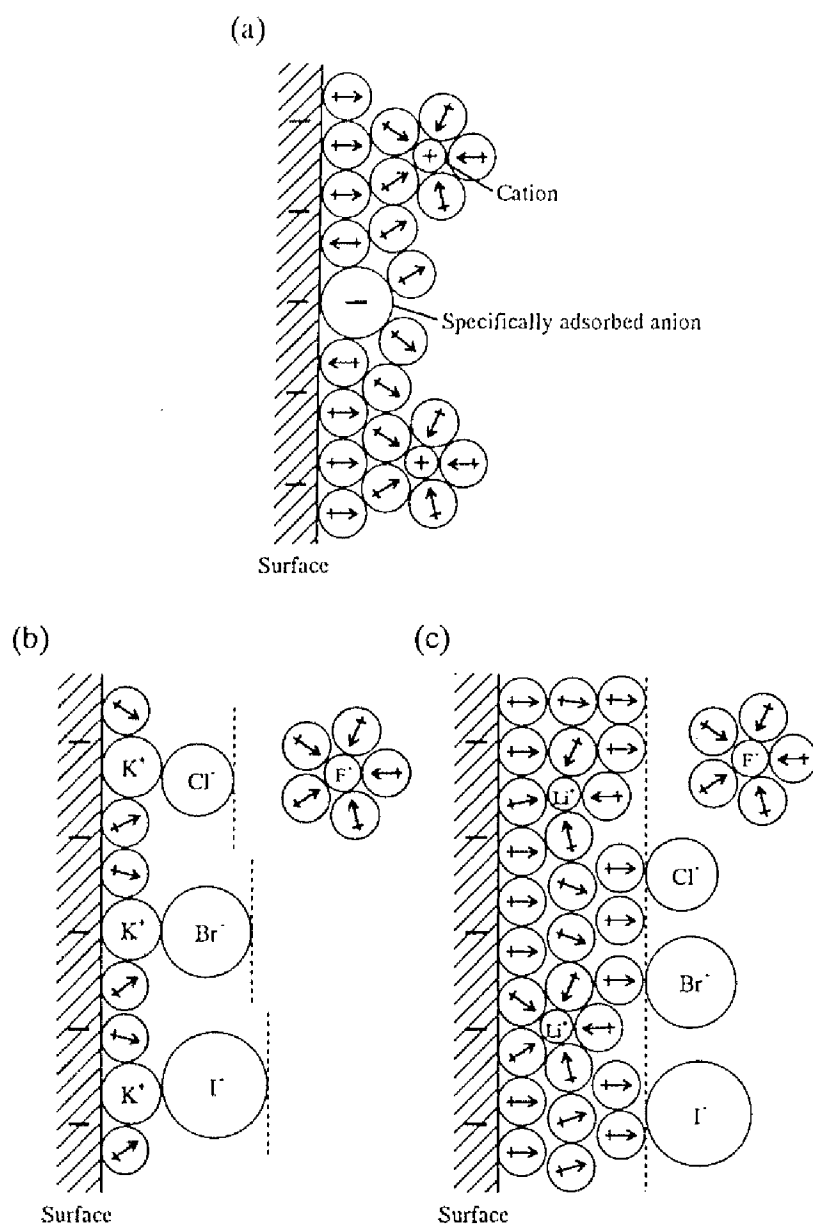


Fig.4-14 Schematic drawings of (a) model of specifically adsorbed anion^{m)} and possible mechanisms for the specifically adsorption.
 (b) Cation is K^+ . (c) Cation is Li^+ .

- (1) Fig.4-14(b)に示すように、構造形成イオンに分類される F は安定した水和水構造を持つためにバルク中に存在するものと思われる。一方、構造破壊イオンに分類される Cl、Br および I の水和水構造は不安定であるため、表面に吸着した水和水をほぼ持たない K⁺ に直接強く吸着すると推察される。またそれらの陰イオンは水和水をほとんど持たないと考えられており^{51,79)}、吸着層厚さは陰イオン径に比例して大きくなると考えられる。
- (2) 表面に Li⁺ が吸着している場合は、Fig.4-14(c)に示すように Li⁺ の安定した水和水構造が陰イオンの直接吸着を妨げ、それらのイオンの大きさは吸着層厚さには表われないと推察される。

4.3.2.3 水素結合と吸着層厚さ

種々のアルカリ金属イオンの磁場無照射重水溶液中において、探針－雲母表面間の相互作用力測定を行った。得られた吸着層厚さ d_{ad} の値と、その値と軽水中の測定で得られた吸着層厚さ d_{al} の値の比 $d_{\text{ad}}/d_{\text{al}}$ を陽イオンの水和水ギブスエネルギー ($-\Delta G$) に対してそれぞれ Fig.4-15 に示す。Fig.4-12 に示した軽水での結果と同様に、吸着層厚さは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順となったが、いずれのイオンにおいても重水での吸着層厚さの方が軽水における厚さよりも 20% 以上小さくなる結果となった。水は水素結合を切断してイオンに水和水すると考えられている⁵¹⁾。従ってこの結果は、軽水よりも水素結合の強い重水はその結合を切断してイオンに水和水することが困難で、重水中の水和イオン径が軽水中よりも小さいことを示していると推察される。

4.3.3 その他の水溶液に対する磁場効果

種々の電解質水溶液並びに重水溶液に対する磁場効果を検討した。

4.3.3.1 アルカリ金属イオンの種類と磁場効果

イオンの水和水特性と磁場効果の関係を調べるために、水和水特性の異なる種々のアルカリ金属イオンの水溶液を用いて磁場効果を検討した。陽イオンの水和水ギブスエネルギー ($-\Delta G$) に対する d_{ad}/d_0 、 $\psi_{1\text{m}}\psi_{2\text{m}}/\psi_{10}\psi_{20}$ および $\kappa_{\text{m}}/\kappa_0$ の値を Fig.4-16 に示す。水和水エネルギーの小さい K⁺、Rb⁺ および Cs⁺ ではほぼ一定した効果がみられたが、水和水エネルギーの大き

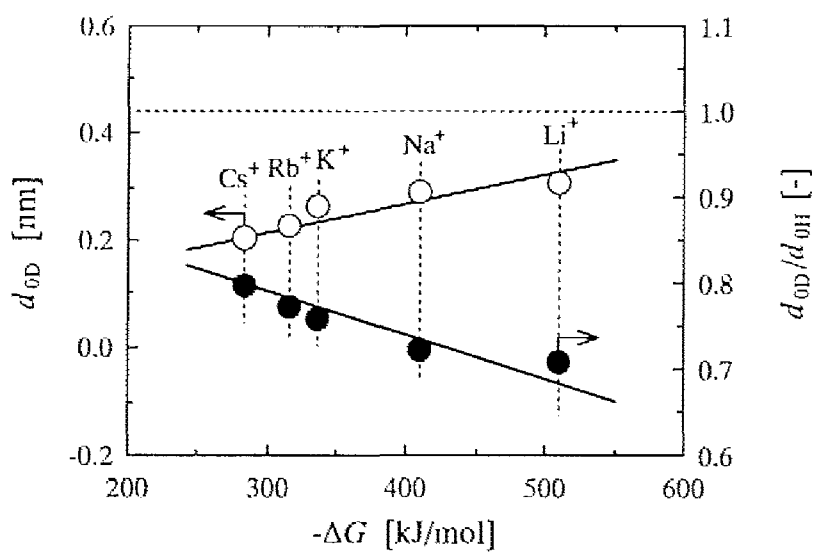


Fig.4-15 Dependence of d_{60} and d_{60}/d_{60H} on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkaline metal ion employed (anion: Cl^- , $C: 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, $T: 25^\circ \text{C}$).

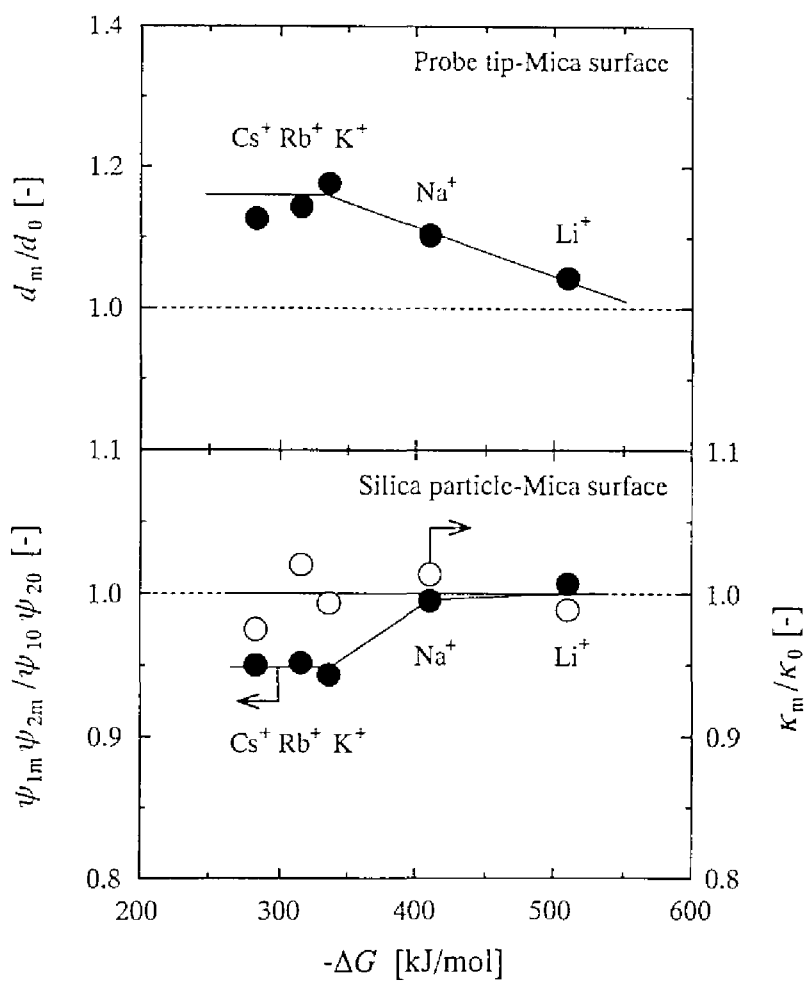


Fig.4-16 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkaline metal ion employed (anion: Cl^- , $C: 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, $B: 0.42 \text{ T}$, $t: 30 \text{ min}$, $T: 25^\circ \text{C}$).

いLi⁺とNa⁺では効果がほとんどみられなかった。磁場効果の有無は構造破壊イオンと構造形成イオンの分類とほぼ一致しており、第2章での実験結果と定性的に整合している。特に本章では、イオンの水和特性を分子オーダーで示す吸着層厚さにより磁場効果を評価しており、これらの結果はイオンの水和特性と磁場効果の関連性を分子オーダーで明確にするものとなった。

4.3.3.2 アルカリ土類金属・遷移金属イオンの種類と磁場効果

アルカリ土類金属イオン並びに遷移金属イオンの種類と磁場効果の関係を調べた。結果をFig.4-17とFig.4-18にそれぞれ示す。遷移金属イオンを用いた場合はシリカ粒子-雲母表面間の静電的反発力が小さく、式(4-1)でのフィッティングが不可能であったため、吸着層厚さの結果のみを示す。アルカリ土類金属イオンでは、構造破壊イオンに分類されるBa²⁺で磁場効果がみられたが、構造形成イオンに分類されるMg²⁺、Ca²⁺およびSr²⁺では効果がみられなかった。遷移金属イオンでは、用いた全てのイオンにおいて効果がみられず、これらのイオンが構造形成イオンに分類されることと整合している。

4.3.3.3 ハロゲンイオンの種類と磁場効果

ハロゲンイオンの種類と磁場効果の関係を調べた。陽イオンがLi⁺の場合の結果をFig.4-19に、K⁺の場合の結果をFig.4-20にそれぞれ示す。Li⁺では各値ともほぼ1となった。これはLi⁺の場合では陰イオンが表面に吸着しないために、各陰イオンでの磁場効果が結果に現われないことと、Li⁺において磁場効果がみられないことの両方を示すと考えられる。一方K⁺の場合は各イオンにおいて磁場効果がみられ、Cl⁻での効果の大きさがそれ以外のイオンでの大きさのほぼ2倍となった。またこの結果の中にはK⁺での磁場効果が混在するものと思われる。

これまでの実験結果から、構造形成イオンに分類されるF⁻では効果が現われないと推察され、KFにおける磁場効果はK⁺での効果のみを示すと考えられる。KClでの効果の大きさはKFでの大きさのほぼ倍であり、K⁺のみならず構造破壊イオンに分類されるCl⁻での効果も示すと考えられる。一方KBrとKIでの効果の大きさはKFでの大きさとほぼ等しいことから、これらにおける効果はK⁺のみによると考えられ、Br⁻とI⁻では効果が現われないと推察される。Br⁻とI⁻は構造破壊イオンに分類されており、この結果、構造破壊イオンでも効果が現われない場合があるとことが推定された。

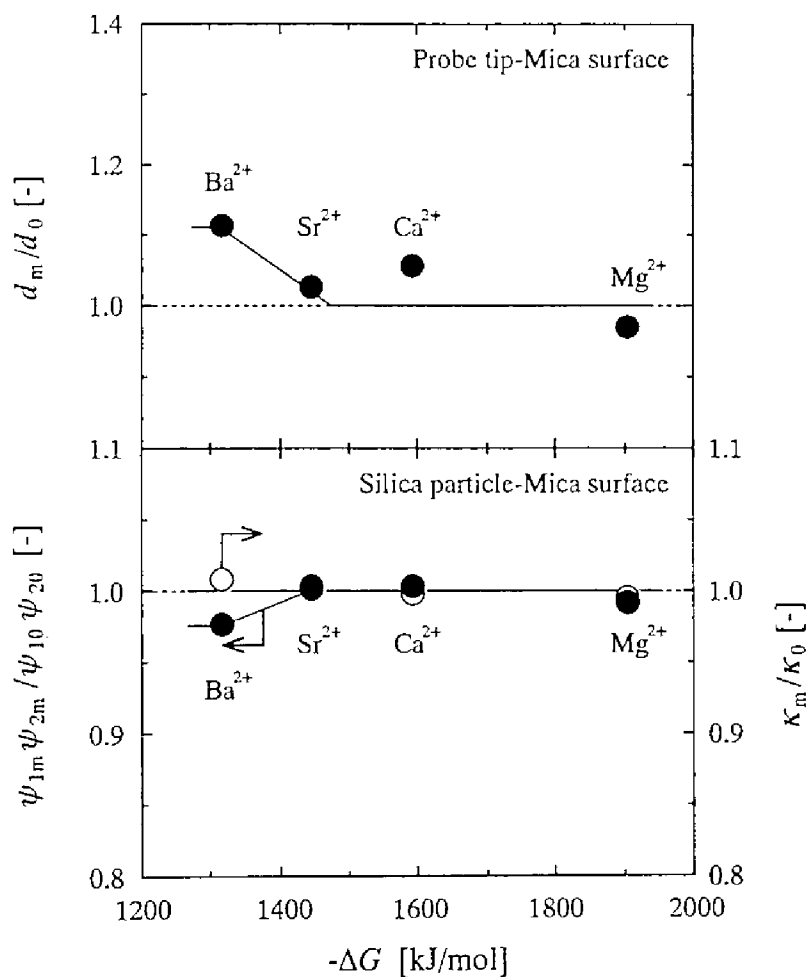


Fig.4-17 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkaline earth metal ion employed (anion:Cl⁻, C: 1×10^{-4} kmol/m³, B:0.42 T, t :30 min, T :25 °C).

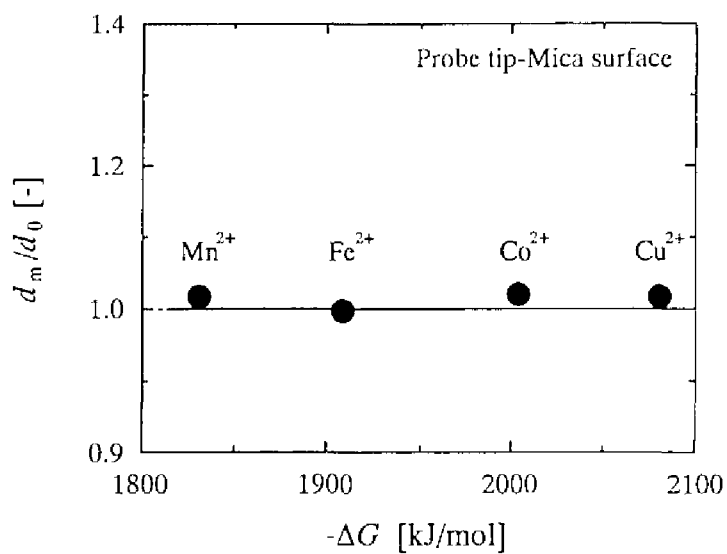


Fig.4-18 Dependence of d_m/d_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the transition metal ion employed (anion: Cl^- , $C: 1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B: 0.42$ T, $t: 30$ min, $T: 25$ °C).

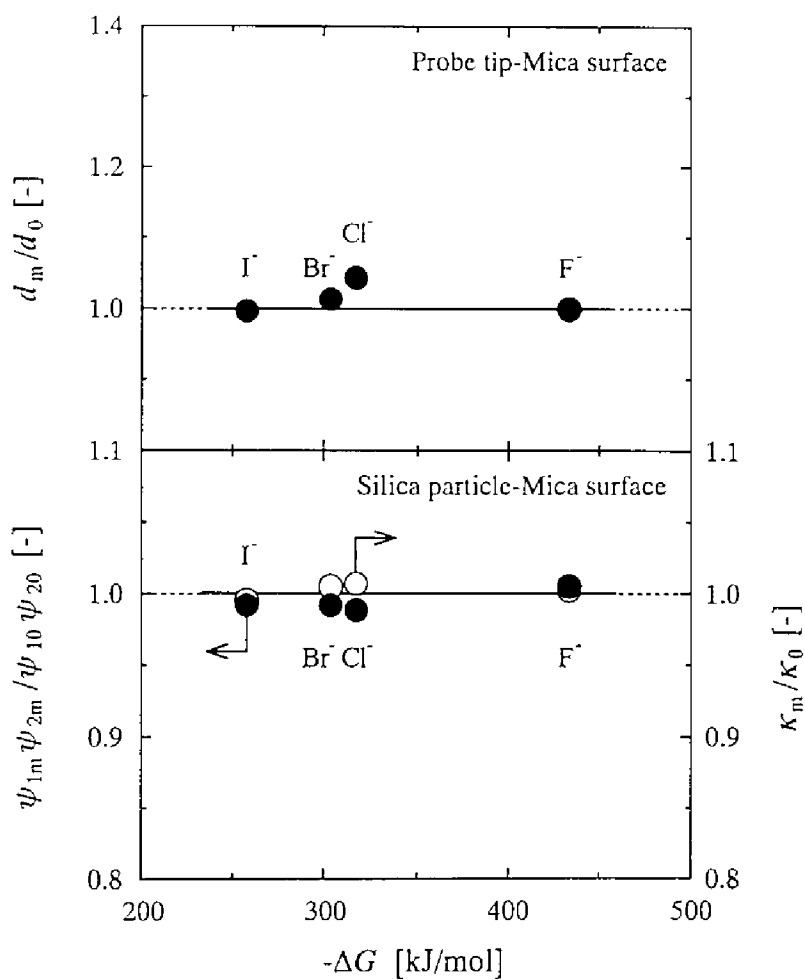


Fig.4-19 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the halide ion employed (cation: Li^+ , $C: 1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B: 0.42$ T, $t: 30$ min, $T: 25$ °C).

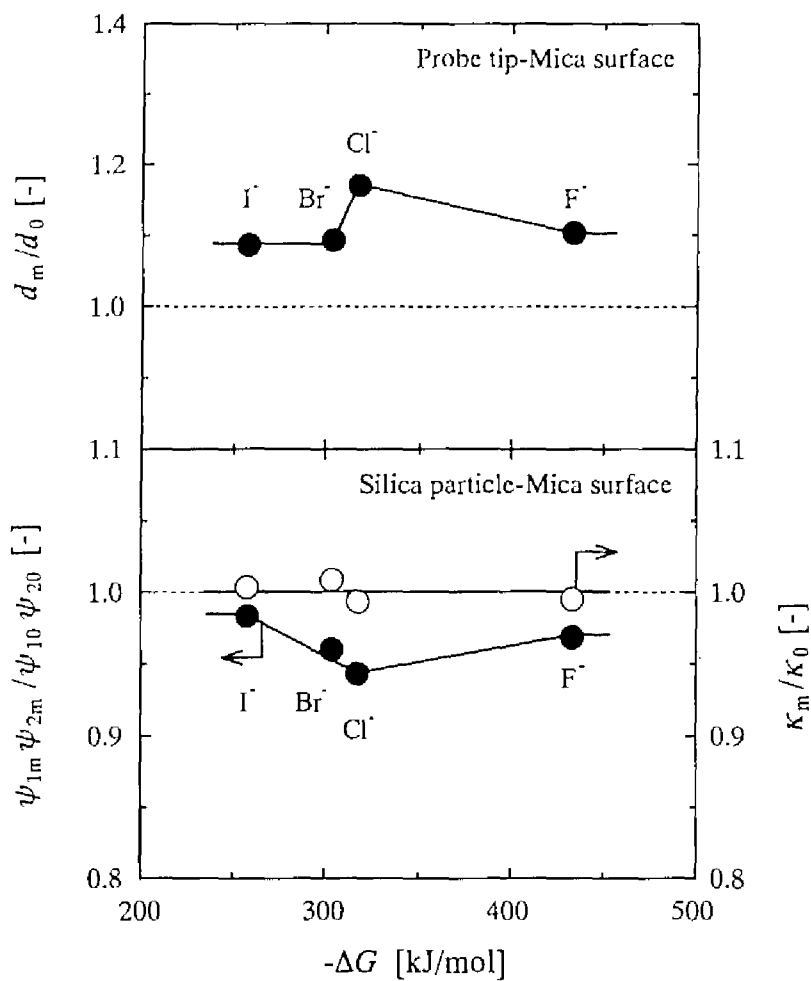


Fig.4-20 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the halide ion employed (cation: K^+ , $C: 1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B: 0.42$ T, $t: 30$ min, $T: 25$ °C).

4.3.3.4 重水と磁場効果

重水への磁場の影響を検討した。吸着層厚さは表面電位よりもより直接的な情報を与えるため、吸着層厚さのみで磁場効果の評価を行った。重水溶液中の測定で得られた d_m/d_0 の値と Fig.4-16 に示した軽水での結果を陽イオンの $(-\Delta G)$ に対して Fig.4-21 に示す。軽水では K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ の場合に磁場効果がみられたが、重水ではその効果がみられなかった。上で述べたように、吸着層の厚さは重水と軽水の水素結合性の違いを反映すると考えられる。従って、水素結合の強い重水では磁場効果が現われないことから、軽水における磁場効果は水素結合に関連すると推察される。

4.3.4 磁場効果の総合的メカニズム推定

これまでの主な実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 水溶液に磁場照射することにより固液界面吸着層の厚さが増加し、表面電位が低下した。
- (2) 軽水溶液では磁場効果がみられ、重水溶液では効果がみられなかった。
- (3) 用いたイオンの中で Br^- と I^- 以外の構造破壊イオンでは磁場効果がみられ、構造形成イオン、 Br^- および I^- では効果がみられなかった。

第2章と第3章では、イオン水和水構造、固体表面吸着水構造および疎水性水和水構造の磁場照射による安定化を推察しており、以下では本章での結果と併せてこれらを統括するメカニズムを推定した。また、各章でみられたメモリー効果と、磁場効果が水溶液温度 30～50℃ で低下する理由についても考察した。

4.3.4.1 磁場照射による水構造安定化のメカニズム

磁場効果に対して間接的な情報しか与えない前章までの実験結果からは、磁場照射による水構造の安定化のメカニズムを推定することは不可能であった。本章では重水を用いることにより、そのメカニズムを考える上で重要な下記の新たな推察事項を得た。

- ・水素結合が強い重水は、その結合を切断してイオンに水和することが困難であるが、水素結合の弱い軽水はイオン水和水構造を形成することが容易であり、軽水における磁場効果はその水素結合と関連する。

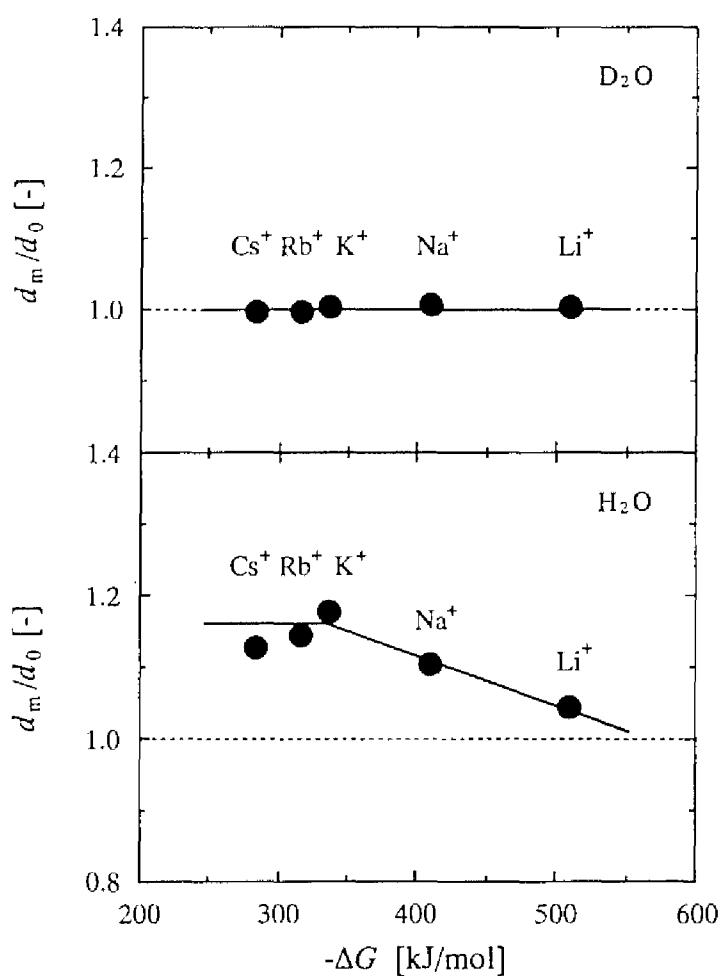


Fig.4-21 Dependence of d_m/d_0 for D_2O and H_2O on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkaline metal ion employed (anion: Cl^- , $C_0:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.42$ T, $t:30$ min, $T:25$ °C).

これらとイオン種を変えて得られた実験結果をもとに、磁場照射によるイオン水和水構造の安定化に対して次のようなメカニズムを推定した。

一般的に、Fig.4-22(a)に示すようにイオン水和水はバルク水との間で水素結合しており、イオンの電荷からは静電的引力を受けていると考えられる。これに磁場照射すると、Fig.4-22(b)に示すように水素結合が弱められ、 K^+ などの水和水構造が不安定な構造破壊イオンの場合には、水和水とイオン間の静電的引力が相対的に強まって水和水の運動性が低下し、不安定な水和水構造が安定化すると推察される。しかし、同じ構造破壊イオンに分類される Br^- と I^- の場合は、水和水をほとんど持たないために水和水構造を形成せず、水和水構造の安定化が起こらないと考えられる。一方、構造形成イオンの場合は、水和水構造がもともと安定であるために変化せず、磁場効果が表われないと推察される。これらのメカニズムは水素結合の弱い軽水の場合に起こると考えられ、水素結合の強い重水では、磁場照射しても水素結合を弱めるまでには至らず、磁場効果が表われないと推察される。

イオン水和水と同じように、荷電表面吸着水はバルク水との間で水素結合しており、表面の電荷からは静電的引力を受けていると考えられる。また疎水性表面吸着水は表面に対して疎水性を持つ構造を形成し、バルク水との間では水素結合していると考えられる。これらの水構造の磁場照射による安定化も上と同様なメカニズムによると考えられる。即ち、磁場照射により水素結合が弱まり、静電的引力と疎水性が相対的に強まるために、それらの水構造が安定化したと推察される。

これらのメカニズムは、表面に吸着した吸着層の観点から考えると次のようになる。磁場照射によりイオン水和水構造が安定化し、水とイオン径が大きくなると、Fig.4-23(a)に示すように水とイオンが吸着した吸着層厚さは増加すると考えられる。また磁場照射による表面電位低下も、この吸着層厚さの増加に由来すると考えられる。即ち、AFM による測定から得られた表面電位は吸着層厚さだけ表面から離れた位置での電位であるので、Fig.4-23(b)に示すように水溶液に磁場照射することにより吸着層厚さが増加するために、その電位も低下したと考えられる。

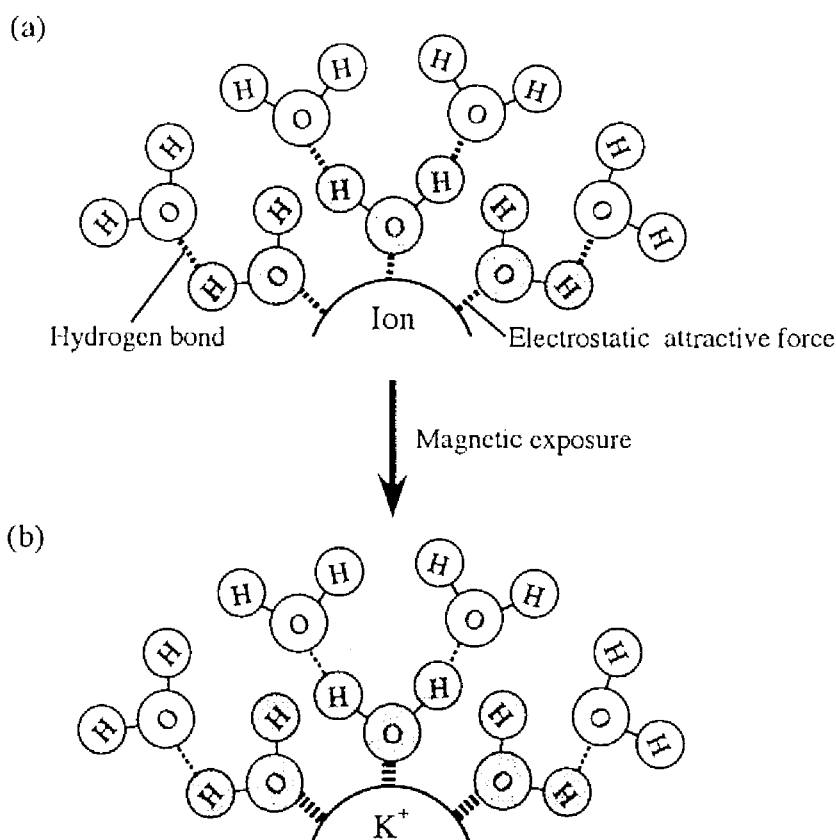


Fig.4-22 Schematic drawings of (a) hydrogen bonds and electrostatic attractive force between hydrated water molecules and an ion and (b) a possible mechanism for weakening hydrogen bonds by the magnetic exposure and stabilization of hydration structure of structure-disordering ion K^+ .

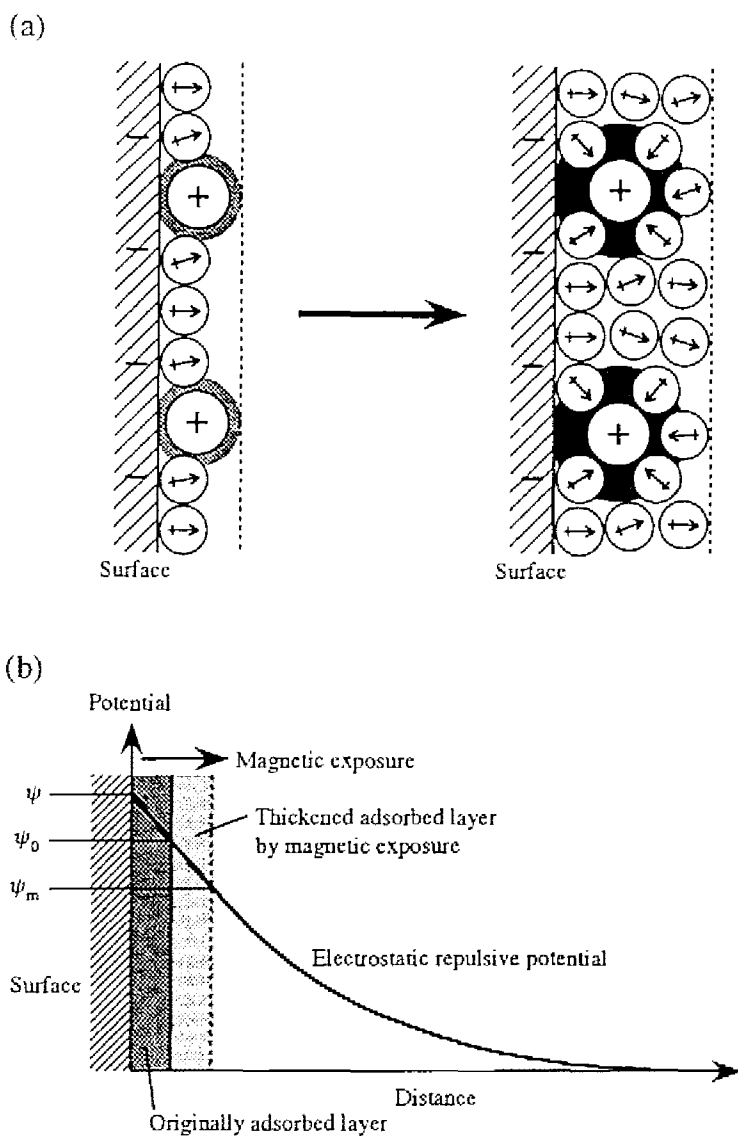


Fig.4-23 Schematic drawings of possible mechanisms for (a) thickening of adsorbed layer by the magnetic exposure and (b) reduction of surface potential by the magnetic exposure.

4.3.4.2 固体表面とバルク

上で述べたメカニズムは磁場照射の最中に水溶液のバルク中で起こると考えられ、磁場照射により水素結合が変化すると式(4-2)中の ϵ の値が変化し、 κ の値も変化すると推察される。しかし実験ではその変化が感知されなかった。これは磁場の影響を受けた水和イオンがバルク中で局所的に存在していないために、 κ の値の変化が実験結果として現われなかったためであると推察される。しかし、それらの水和イオンが固体表面に吸着する場合、その個数密度が大きくなるために吸着層厚さと表面電位に変化がみられたと推察される。従って、水和水構造への磁場効果を明らかにする上で、固体表面が重要な役割を果たしたと考えられる。

4.3.4.3 メモリー効果

各章での磁場効果においてメモリー効果がみられ、水溶液系への磁場効果においてメモリー効果が存在することは確かであると考えられる。このメモリー効果に対して、第2章では磁場照射により水が準安定構造となり、何らかの外乱が作用するまでその構造が持続すると推察した。Table 4-2 に示したように水の並進相関時間と回転相関時間は共に 10^{-12} sのオーダーであり、このように高い運動性を持つ水の構造が長時間持続することは考えにくい。しかし本章において磁場照射による水溶液構造の変化が証明され、その構造が日数オーダーで持続することが明らかとなっており、従来の電磁気学からは説明が困難なメカニズムが存在するものと思われる。

4.3.4.4 磁場効果の温度依存性

各章において水溶液温度30～50℃では磁場効果が減少する傾向が明らかとなった。これは以下に示すように、水溶液温度30～50℃において水溶液構造が変化することに起因すると考えられる。

- (1) 水の中性子回折やX線回折において、30℃付近で水の動的性質が変化することが明らかとなっており^{59,60)}、水の ^{17}O -NMR測定では、水の温度を変化させると40℃付近でスペクトルが変化することが明らかとなっている⁶¹⁾。これらは、30～40℃付近において水素結合に関与しない単量体の水分子の存在割合が増加し、水素結合の寄与が小さくなることを示すと考えられている。

(2) 結晶中と水溶液中のイオンの磁化率の差は、イオンの水和特性を表すと考えられ、構造破壊イオンでは負の値を持ち、構造形成イオンでは正の値を持つことが知られている⁸²⁾。また水溶液温度の上昇に伴いその値は単調増加し、K⁺では50℃付近で負の値から正の値に変化することが報告されており⁸⁹⁾、K⁺の水和水構造が温度上昇に伴い構造破壊イオンから構造形成イオンの構造に変化すると考えられる。

(3) Fig.4-24 に AFM による測定から得られた各温度での吸着層厚さと水溶液温度 25℃での吸着層厚さ $d_{\alpha T=25}$ の比の値を温度 T に対してプロットしている。25℃以下では吸着層厚さにほとんど差はみられないが、30℃以上ではその厚さが増加している。

これらの結果は、30～50℃では水の水素結合が弱まり、構造破壊イオンの水和水構造が安定になることによると推察される。従って、磁場効果が減少し始めた温度 30℃以上では、磁場照射による効果と同様なイオン水和水構造の安定化が起これ、磁場の影響を受けた水和水構造と温度上昇に伴い安定化した水和水構造との間に差がみられなくなるため、磁場効果が減少傾向を示すと考えられる。

4.4 結言

AFM を用いた表面間相互作用力の直接測定により水溶液への磁場効果を検討した結果、磁場照射した水溶液中において固液界面吸着層厚さは増加し、表面電位は低下することが明らかとなった。また、磁場効果の有無がイオンの水和特性の分類とほぼ一致することと、重水において磁場効果がみられないことが明らかとなった。

以上の結果、磁場照射による水溶液構造の変化が分子オーダーで検証され、マクロ系で得られた微粒子ゼータ電位の磁場照射による低下の妥当性が示された。また、イオン水和特性と磁場効果の関連性が明確になると共に、水溶液への磁場効果の基礎的要因が水素結合にあることが示唆された。

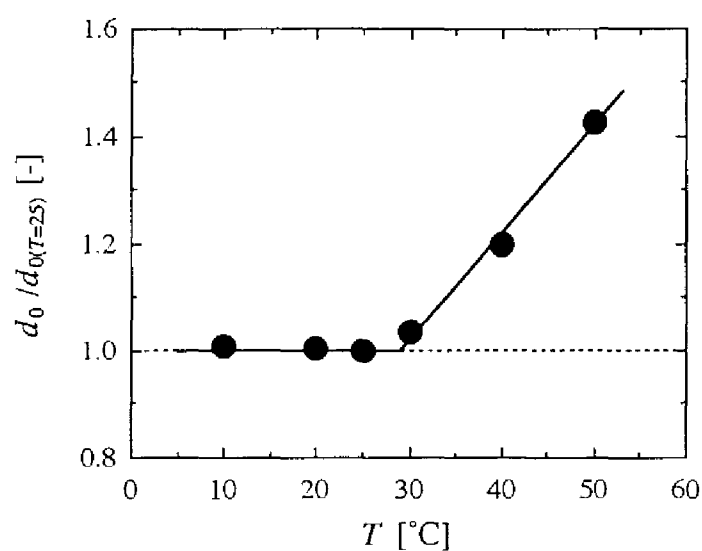


Fig.4-24 Dependence of $d_0/d_{\alpha(T=25)}$ on the solution temperature T (electrolyte:KCl, $C_s:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³).

4.5 記号説明

B	:	磁束密度	[T]
C_e	:	水溶液中の電解質濃度	[kmol/m ³]
C_A	:	水溶液中のメタノール体積濃度	[vol.%]
d	:	固液界面吸着層厚さ	[m]
d_0	:	磁場無照射時の d	[m]
d_{∞}	:	重水を用いた場合の d_0	[m]
$d_{\text{H}_2\text{O}}$:	軽水を用いた場合の d_0	[m]
d_m	:	磁場照射時の d	[m]
$d_{(T=25)}$:	水溶液温度 25℃での d_0	[m]
e	:	電子電荷	[C]
F	:	静電的反発力	[N]
h	:	表面間距離	[m]
k_B	:	ボルツマン定数	[J/K]
n_0	:	イオンの個数濃度	[1/m ³]
R	:	球の曲率半径	[m]
r_c	:	結晶イオン半径	[pm]
T	:	水溶液温度	[°C or K]
t_e	:	磁場照射時間	[min]
t_s	:	磁場照射後の放置時間	[day]
Z	:	イオンの価数	[-]
ϵ	:	溶液の比誘電率	[-]
ϵ_0	:	真空の誘電率	[C ² /J m]
ΔG	:	イオンの水和ギブスエネルギー	[kJ/mol]
κ	:	電気二重層厚さの逆数	[1/m]
κ_0	:	磁場無照射時の κ	[1/m]
κ_m	:	磁場照射時の κ	[1/m]
τ_R	:	水和水の回転相関時間	[s]
τ_R°	:	バルク水の回転相関時間	[s]

τ_T	:	水和水の並進相関時間	[s]
τ_T°	:	バルク水の並進相関時間	[s]
ψ_1 と ψ_2	:	球と平板の表面電位	[V]
$\psi_{10}\psi_{20}$:	磁場無照射時の球と平板の表面電位の積	[V ²]
$\psi_{1m}\psi_{2m}$:	磁場照射時の球と平板の表面電位の積	[V ²]

第 5 章

異なる磁場照射法の磁場効果への影響 ～変動磁場と静磁場での磁場効果の違い～

5.1 緒言

Fig.5-1 に示すような水の循環系への磁場照射により、磁場効果が現れることが報告されている⁸³⁻⁸⁷⁾。水処理に利用されている炭酸カルシウム析出抑制磁場処理装置は、Fig.1-1 に示したような小型の永久磁石からなる装置を水の循環系に取り付けるものである。磁場照射は循環系の一部分で行われるため、管内を流れる水には短時間しか磁場照射されず、一度磁場照射された水が再び磁場照射されるまでには長い時間を必要とする。最大の磁場効果を得るまでに約 30 分の磁場照射時間を必要とした前章までの静磁場を用いた実験結果から考えると、この循環系での磁場効果は容易に理解できない。

循環系の磁場照射と静磁場照射の最大の違いは、前者は Fig.5-2 に示すように磁場がステップ上に作用する点である。この場合、水は磁場通過前後には大きな磁束密度勾配を持つ磁場に曝される。

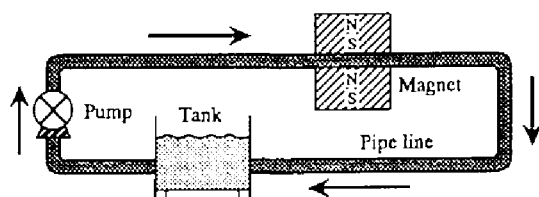


Fig.5-1 Magnetic exposure to a pipe line system.

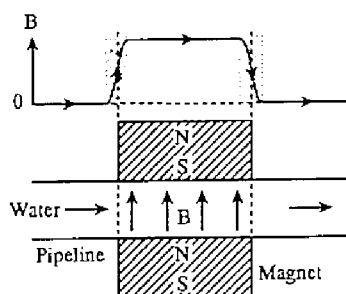


Fig.5-2 Magnetic exposure on water flowing in a pipeline.

生体分野における磁場効果の研究では、低磁束密度、高周波数の変動磁場（パルス磁場と交流磁場）を用いたものが多く^{35,36,45,47)}、ウニの受精卵の成長への変動磁場の影響やDNAの組み立てへの影響などが報告されており^{42,44)}、静磁場では生じない変動磁場特有の現象であると考えられている。しかし変動磁場と静磁場の効果を比較した研究は少なく、それらの違いは明らかにされていない。

そこで本章ではパルス磁場と交流磁場を用い、時間的に変動する変動磁場と静磁場での磁場効果の違いを検討した。Fig.5-1のような循環系への磁場照射は実験系として複雑であり、不純物の混入などの外乱の影響が入り得ると考えられるため、ここでは静置した水溶液に変動磁場を照射した。また第4章と同じ手法により磁場効果を評価した。

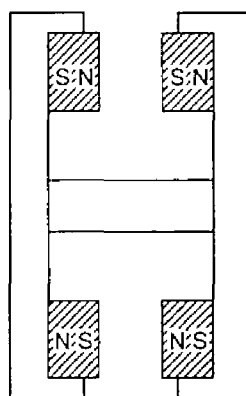
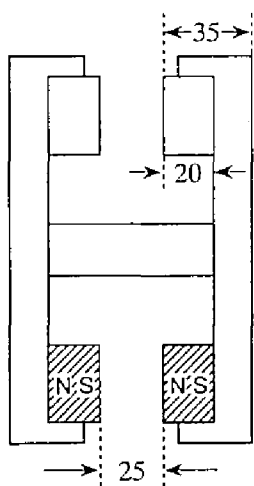
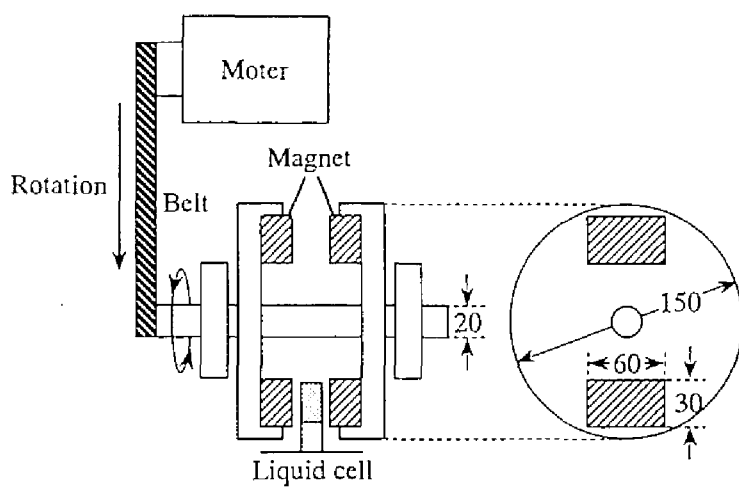
5.2 実験

5.2.1 変動磁場装置と発生磁場

用いた磁場照射装置をFig.5-3に示す。永久磁石を固定した2枚の純鉄の円盤をN極とS極が向き合うように平行に並べ、直流モーター（FE-80-HJ, YASKAWA Electric Mfg. Co. Ltd.）によりその円盤を回転させてパルス磁場と交流磁場を発生させた。これらの磁場の周波数はモーターの回転周波数により制御した。交流磁場では2組の磁石の磁極が逆方向を向くように設置した。一般的に交流磁場は三角関数的に変動する磁場であるが、ここでの交流磁場は磁束密度がステップ上に変化する2つのパルス磁場を組み合わせたものとなっている。

磁場照射は水溶液を注入した液セルを円盤間に静置し、円盤を所定時間回転させることにより行った。不純物の混入を防ぐために、セル内の液面が気体と触れないように蓋をし、シールテープで密閉した。周波数を変える以外の実験では変動磁場の周波数を30Hzとした。静磁場は円盤を回転させず液セルを円盤間に静置することにより照射した。各磁場照射法において最大磁束密度は0.4Tであり、磁場照射は室温で行った。

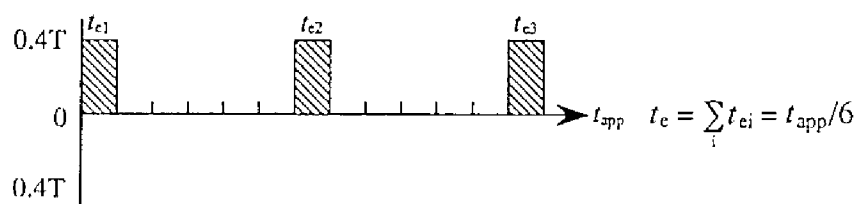
Fig.5-4に示すように円盤を回転させる時間を見かけの照射時間 t_{app} とすると、実際に水溶液に磁場が作用する実照射時間 t_e は、パルス磁場では磁石の占める割合が円盤に対して6分の1なので $t_{app}/6$ 、交流磁場では3分の1なので $t_{app}/3$ となる。静磁場では円盤を回転させないので、磁場照射時間は $t_e=t_{app}$ となる。



(mm)

Fig.5-3 Pulse magnetic field and alternating magnetic field employed.

Pulse magnetic field



Alternating magnetic field

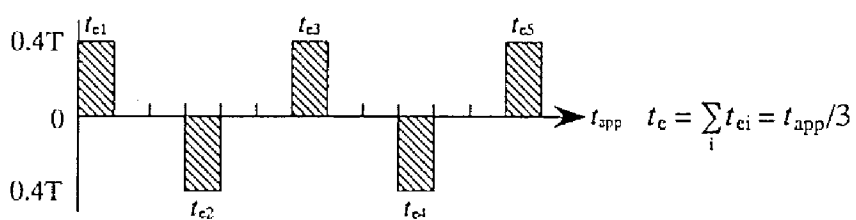


Fig.5-4 Magnetic exposure time for the pulse magnetic field and the alternating magnetic field.

5.2.2 磁場効果の評価方法

各磁場照射法により所定時間磁場照射した $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ の KCl 水溶液と磁場無照射の KCl 水溶液に対して AFM 測定を行い、第 4 章と同じ手順により磁場効果を評価した。

5.3 結果と考察

5.3.1 諸条件下での実験結果

5.3.1.1 各磁場照射法での磁場効果

各照射法での磁場効果の違いを調べるために、見かけの磁場照射時間 $t_{\text{app}}=30\text{min}$ で水溶液に磁場照射を行った。得られた d_m/d_0 、 $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ および κ_m/κ_0 の値を Fig.5-5 に示す。 κ_m/κ_0 の値は変化しないが、いずれの照射法もほぼ同程度吸着層厚さが増加し、表面電位が低下することが明らかとなった。Fig.4-23(b)に示したように磁場照射による表面電位の低下は吸着層厚さの増加に由来すると考えられるため、以下の実験ではより直接的な情報である吸着層厚さのみで磁場効果を評価した。

5.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果

各照射法での効果の磁場照射時間依存性を検討した。見かけの照射時間 t_{app} に対する d_m/d_0 の値を Fig.5-6(a)に示す。各照射法で最大磁場効果の大きさに違いはないが、効果の現われ始めと効果が一定になる照射時間はパルス磁場が一番早く、交流磁場、静磁場の順となっている。この違いは実照射時間 t_e に対して d_m/d_0 の値を示した Fig.5-6(b)においてより顕著となる。効果が一定となる照射時間はパルス磁場では約 1 分、交流磁場で約 5 分、静磁場で約 30 分となり、パルス磁場では静磁場の約 30 分の 1、交流磁場では静磁場の約 6 分の 1 となった。この結果、変動磁場では静磁場よりも極めて短時間で最大の磁場効果が得られることが明らかとなった。

5.3.1.3 変動磁場周波数と磁場効果

パルス磁場での効果への周波数の影響を検討した。周波数 10Hz、30Hz、90Hz で得られた d_m/d_0 の値と静磁場に対する結果を実照射時間 t_e に対して Fig.5-7 に示す。効果が現われ始める照射時間は静磁場が一番遅く、次いで 10Hz、30Hz と周波数が大きくなるにつれて早くなり、90Hz では 30Hz とほぼ同様な結果が得られた。この結果、周波数の

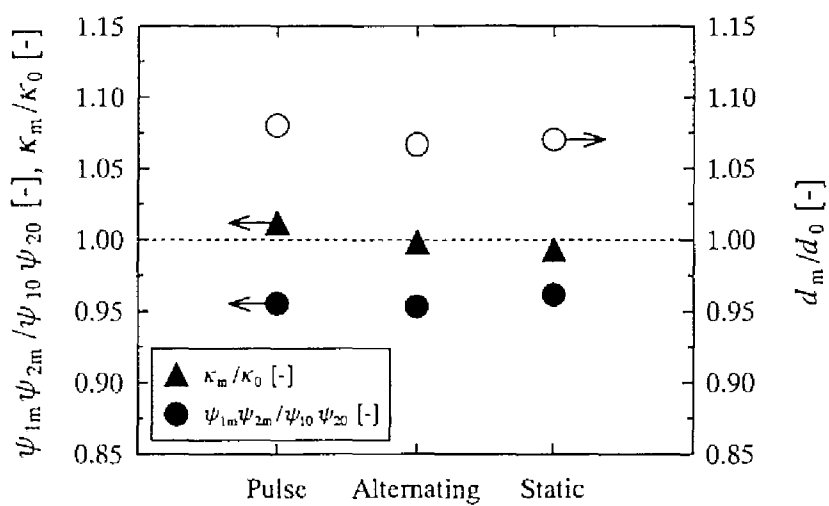


Fig.5-5 Dependence of d_m/d_0 , $\psi_{1m}\psi_{2m}/\psi_{10}\psi_{20}$ and κ_m/κ_0 in the pulse, alternating and static magnetic fields (electrolyte:KCl, C_e : 1×10^{-4} kmol/m³, B :0.4 T, t_{exp} :30 min).

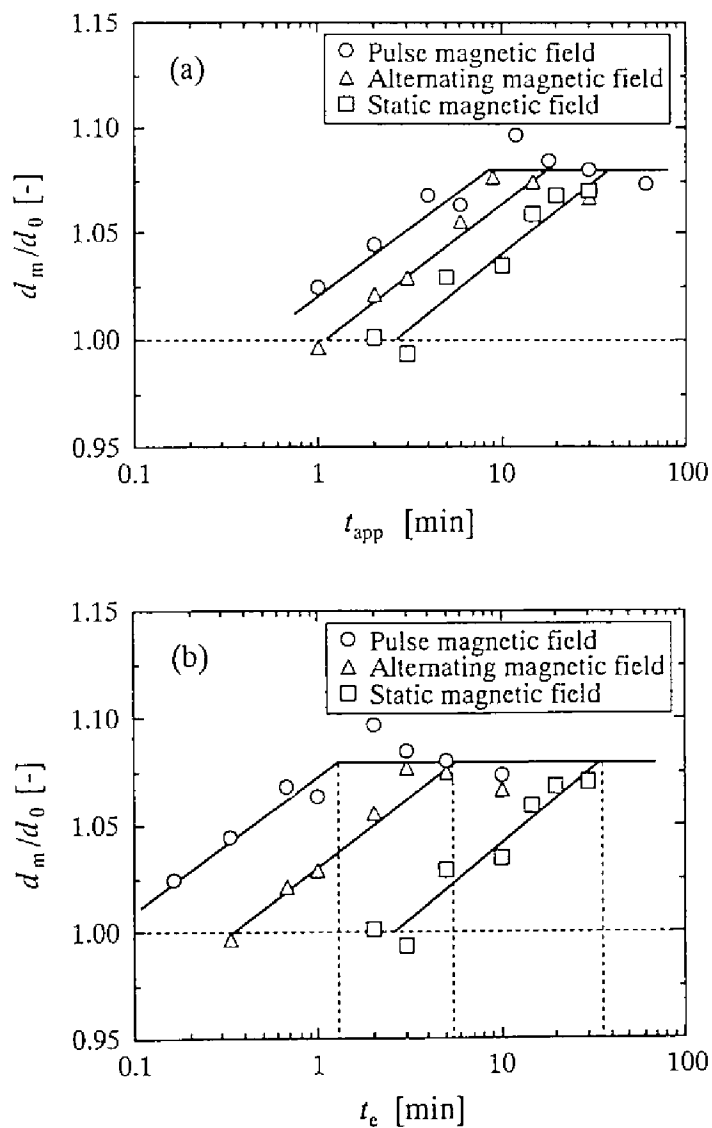


Fig.5-6 Dependence of d_m/d_0 in the pulse, alternating and static magnetic fields on (a) the apparant magnetic exposure time t_{app} and (b) the substantial magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, $C_e:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.4$ T, $T:25$ °C).

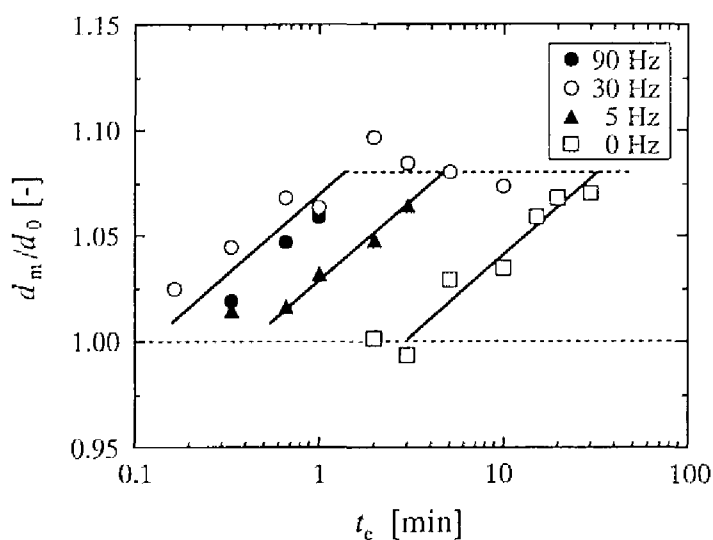


Fig.5-7 Dependence of d_m/d_0 in pulse magnetic field of various frequencies on the substantial magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, $C_e:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.4$ T, $T:25$ °C).

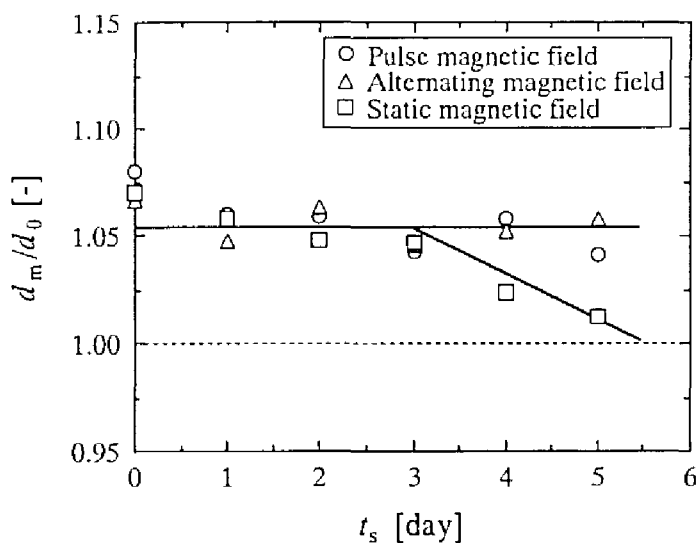


Fig.5-8 Dependence of d_m/d_0 in the pulse, alternating and static magnetic fields on the standing period t_s after the magnetic exposure (electrolyte:KCl, $C_e:1 \times 10^{-4}$ kmol/m³, $B:0.4$ T, $t_{exp}:30$ min, $T:25$ °C).

増加に伴い磁場効果の現われ始める照射時間は早まり、30Hz 以上では差がみられないことが明らかとなった。

5.3.1.4 メモリー効果

各照射法でのメモリー効果を調べた。磁場照射時間は一定した効果がみられた見かけ照射時間30分間とした。各照射法に対する d_m/d_0 の値の放置時間 t_r 依存性を Fig.5-8 に示す。静磁場の場合は磁場照射後3日程は効果が持続し、その後効果は減少して5日後にはほとんどなくなった。一方、パルス磁場と交流磁場では磁場効果は減少することなく、少なくとも5日間は持続する結果となった。従って、変動磁場による磁場効果は静磁場による効果よりも長時間持続することが明らかとなった。

5.3.2 磁場効果への磁場照射法の影響に対するメカニズム推定

これまでに示したように、変動磁場（パルス磁場と交流磁場）と静磁場による磁場効果では最大磁場効果の大きさはほぼ等しいが、磁場効果の現われ始める照射時間などは両者の間に顕著な違いがみられた。

第4章において、静磁場での吸着層厚さの増加は磁場照射による水和水構造の安定化に起因すると推察しており、変動磁場での吸着層厚さの増加も同じメカニズムによると考えられる。変動磁場の方が静磁場よりも極めて短い実質照射時間で磁場効果が現われる理由については容易に説明することができない。しかし、この違いは主に磁場勾配に起因すると推察されるため、以下のようなメカニズムが考えられる。導電性物質に時間的に変化する磁場が照射されると、物質内では電磁誘導現象が起こり、作用磁場を打ち消す方向の磁場を引き起こす渦電流が生じることが知られている^{38,39)}。本実験において、パルス磁場や交流磁場では水溶液に磁場がステップ上に作用するため、Fig.5-9 に示すように水溶液中において電磁誘導現象が起こり、作用磁場を打ち消す方向の磁場がイオンの円運動による渦電流によって発生することが想像される。従って、この作用磁場を打ち消す方向の誘導磁場のために渦内の磁場が弱くなり、イオン近傍に極端な磁場勾配が現われると考えられる。このような磁場勾配が存在すると、式(5-1)に示すような強力な勾配磁気力が常磁性体に作用することが知られている^{35,36)}。

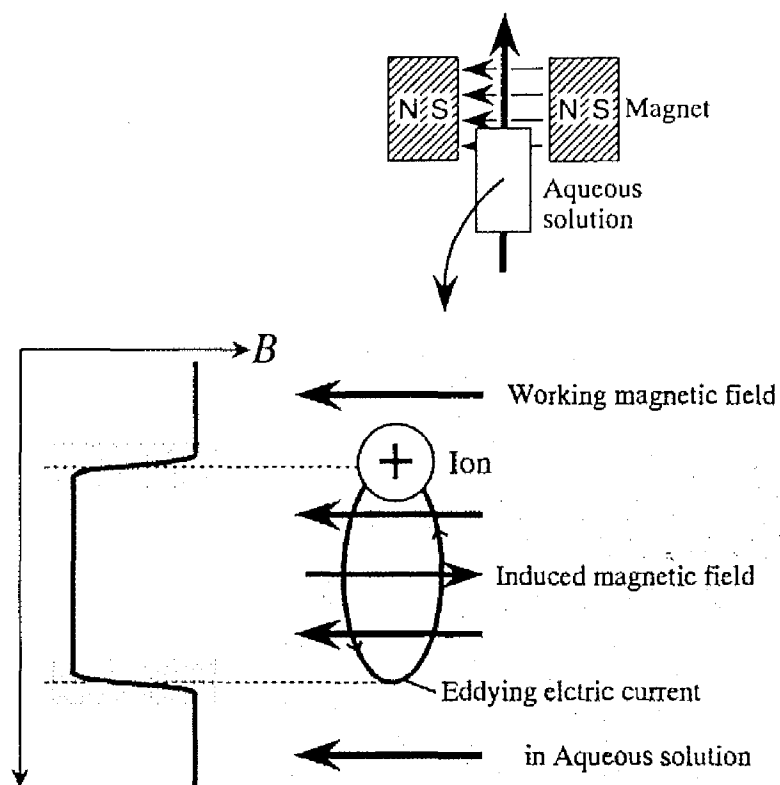


Fig.5-9 Eddying electric current and induced magnetic field caused by the electromagnetic induction in a aqueous solution.

$$F = \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dx} \quad (5-1)$$

ここで F は勾配磁気力、 χ は磁性体の磁化率、 μ_0 は真空の透磁率、 B は磁束密度、 x は空間座標である。従って、変動磁場の方が静磁場よりも効果が早く現われたメカニズムとして次のように考えられる。

- ・水は反磁性の性質を持つために、この強力な勾配磁気力によりイオンの周りに引き寄せられ、静磁場のときよりもイオン水和水構造の安定化が促進される。

また、前章では磁場効果の要因が水の水素結合にあることが示唆されており、変動磁場では静磁場の時よりも早く水素結合が弱められ、イオン水和水構造が安定化することも考えられる。これらのメカニズムの真偽は検証されておらず、詳細は全く不明であるが、現在のところ、この他のメカニズムを考えることは困難である。

5.4 結言

変動磁場と静磁場での磁場効果の違いを検討した結果、効果の大きさはほぼ等しいが、変動磁場では静磁場よりも極めて短時間の磁場照射で最大の磁場効果が得られることが明らかとなり、その持続性にも違いがみられた。

5.5 使用記号

B	:	磁束密度	[T]
d_0	:	磁場無照射時の界面吸着層厚さ	[m]
d_m	:	磁場照射時の界面吸着層厚さ	[m]
C_e	:	水溶液中の電解質濃度	[kmol/m ³]
F	:	勾配磁気力	[N]
t_{app}	:	見かけの磁場照射時間（円盤回転時間）	[min]
t_e	:	実照射時間	[min]
t_s	:	磁場照射後の放置時間	[day]
x	:	空間座標	[m]
χ	:	磁性体の磁化率	[m ³]
μ_0	:	真空の透磁率	[N/A ²]

第6章

多孔質膜中イオン透過と Donnan 電位への磁場効果 ～生体系への磁場効果の解明のための基礎的アプローチ～

6.1 緒言

生体系に及ぼす磁場の影響が盛んに研究されており³⁵⁻⁵⁰⁾、磁場照射によるマウス体内の白血球の低下や生育の遅れなど^{37,38)}、様々な悪影響が報告されている。しかし生体は実験系として複雑であるために、それらの要因を突き止めることは困難である。また磁場を利用した健康機器が商品として出回っているが、その効果の根拠は科学的には証明されていない。

生体内の大部分は水が占めており、特に細胞膜やタンパク質などの生体物質に吸着した水の割合が多いことが知られている⁵⁹⁾。磁場照射によるイオン水和水構造や固体表面吸着水構造の変化を示唆する前章までの実験結果から考えると、磁場照射により生体物質の吸着水構造が変化する可能性は大きいと考えられる。しかし、生体内では細胞膜中のイオン透過により生体機能を維持しており、生体系への磁場効果をより深く理解する上では、そのイオン透過への磁場の影響を調べるのが重要であると考えられる。そこで本章では、細胞膜中イオン透過への磁場効果の基礎的情報を得ることを目的とし、

(1) 多孔質有機膜中のイオン透過速度への磁場の影響

(2) 膜-水相間の電位差測定により得られる Donnan 電位への磁場の影響
を検討した。

6.2 実験

6.2.1 用いた物質

膜中イオン透過では、Table 6-1 に示す細孔径の異なる3種類の膜を用いたが、磁場効果が最も顕著であった膜Aを主に用いた。透過イオンとしては主に電解質 KCl を用い、磁場効果とイオン種の間関係を調べる場合は、Table 6-2 に示す種々の電解質を用いた。これらのイオンの物性は Table 4-2 に示している。電解質水溶液濃度は 0.5kmol/m^3 で一

Table 6-1 Characteristics of membranes employed.

Membrane	Matrix	Pore size r [nm]	Company
A	Regenerated cellulose	3 ^{a)}	Nihon Millipore Ltd.
B	Mixed cellulose ester	25	Nihon Millipore Ltd.
C	Cellulose acetate	200	Toyo Roshi Kaisha Ltd.

a) nominal molecular limit:5000.

Table 6-2 Electrolytes employed.

Alkaline metal	Alkaline earth metal	Transition metal
LiCl	MgCl ₂	CuCl ₂
NaCl	CaCl ₂	CoCl ₂
KCl	SrCl ₂	MnCl ₂
RbCl	BaCl ₂	
CsCl		

定とした。磁場効果へのアルコールの影響を検討する場合は、KCl 水溶液と後で述べる液セル中の純水が同濃度になるようにメタノールを混合した。

電位差測定では膜 A と所定濃度の KCl 水溶液を用いた。

6.2.2 イオン透過速度の決定

Fig.6-1 に示す実験装置により見かけのイオン透過速度を表す膜中イオン拡散係数を求めた。セルはアクリル製の 2 つの室（Ⅰ：7cm³とⅡ：11cm³）からなり、各々の室は円形の窓と膜を通じて連結され、全体のセルを構成している。室Ⅰに 6.3cm³、室Ⅱに 11cm³の超純水をそれぞれ注入し、「液セル」とした。室Ⅰへの電解質水溶液 0.7cm³の注入により実験を開始し、電気伝導度計（TOA CM-15A, Toa Electronic Ltd.）により室Ⅱでの電気伝導度の経時変化を測定した。測定は液セル内を 200rpm で攪拌し、25 ± 0.1℃の恒温槽中で行った。膜 A と KCl 水溶液を用いた場合の測定結果を Fig.6-2 に示す。イオンは室Ⅰから室Ⅱに拡散するために、室Ⅱでの電気伝導度、即ち電解質濃度が時間とともに増加する。膜中のイオン濃度勾配が一定であると仮定すると、膜中イオン透過における流束 J は、膜中イオン拡散係数を D_A 、膜厚を δ とおくと、

$$J = -\frac{D_A}{\delta} \{C_2(t) - C_1(t)\} \quad (6-1)$$

と表される。ここで、 $C_1(t)$ は室Ⅰの、 $C_2(t)$ は室Ⅱの時間 t における電解質濃度である。また、室Ⅰと室Ⅱの水溶液体積を V_1 と V_2 とし、室Ⅰの初期電解質濃度を $C_1(0)$ とすると、以下の式が得られる。

$$C_1(t)V_1 + C_2(t)V_2 = C_1(0)V_1 \quad (6-2)$$

一方、室Ⅱでの電解質濃度の時間微分は、膜有効面積を A とすると、

$$\frac{dC_2(t)}{dt} = \frac{AJ}{V_2} \quad (6-3)$$

と表される。以上の式から $C_2(t)$ は次の式で表される。

$$C_2(t) = \frac{C_1(0)V_1}{V_1 + V_2} \{1 - \exp(-Dt)\} \quad (6-4)$$

ここで D は次の式で表され、見かけの膜中イオン拡散係数を表す。

$$D = \frac{AD_A}{\delta} \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} \quad (6-6)$$

得られたデータを式（6-4）によりフィッティングすると、Fig.6-2 に示すようにデー

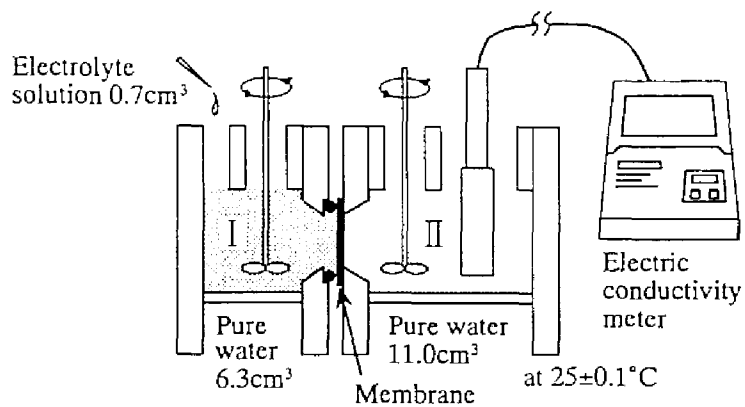


Fig.6-1 Schematic drawing of the measuring system for the ion diffusion coefficient through a membrane.

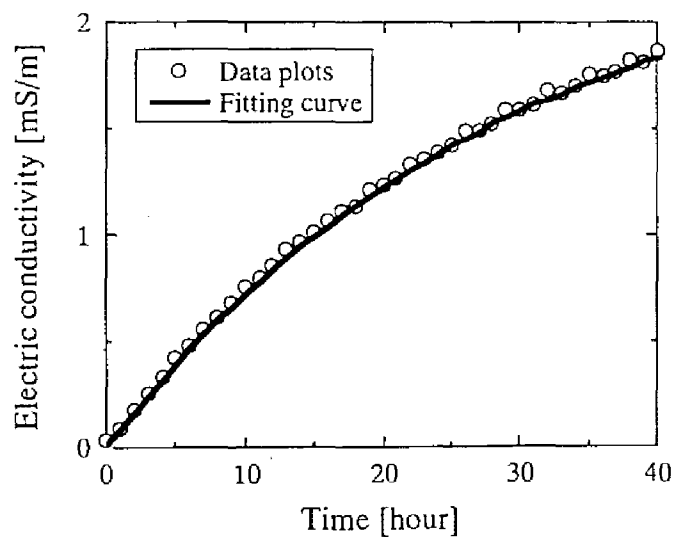


Fig.6-2 Time dependence of electric conductivity in a right compartment obtained by the non-magnetized liquid cell and KCl solution. The curve shows the fitting curve by Eq. (7-4).

タは曲線と良く一致し、 D の値を決定することができる。

6.2.3 Donnan 電位の決定

Fig.6-3 に示す実験装置により電位差を測定し Donnan 電位を決定した。Fig.6-1 中の室Ⅱと同じ2つのセルを膜Aを通じて連結させたセルを作り、室Ⅰと室Ⅱのそれぞれに 10.8cm^3 の超純水を注入し、「液セル」とした。ここでは室Ⅰと室Ⅱの電解質濃度の比が2となる場合について検討した。室Ⅰの電解質濃度が室Ⅱよりも2倍になるように所定濃度の KCl 水溶液をそれぞれ 1.2cm^3 注入し、200rpm で10分間攪拌した後、銀-塩化銀電極 (HS-205C, Toa Electronic Ltd.) を両室に差し込んで、デジタルエレクトロメーター (R8240, アドバンテス株式会社) により電位差を測定した。測定は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行った。用いた電極には塩橋が備わっているために補正を必要とせず、測定される値は Fig.6-4 に示すように室Ⅰと室Ⅱの間の電位差 $\Delta\phi$ となる。この電位差 $\Delta\phi$ は、式 (6-7) に表されるように室Ⅰ-膜間と室Ⅱ-膜間の Donnan 電位 $\Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow m)}$ 、 $\Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow m)}$ と膜中の拡散電位 $\Delta\phi_{\text{diff}}$ の和で表される⁹⁰⁾。

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow m)} + \Delta\phi_{\text{diff}} + \Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow m)} \quad (6-7)$$

(1) Donnan 電位

膜が水中で負の固定電荷を持つ場合を考える。Fig.6-5(a)に示すように膜中には陽イオンが固定電荷と等量存在し、水相にも陰陽両イオンが同じ量だけ存在するために電気的に中性である。しかし膜中と水相間のイオンの個数密度差のため、膜中の陽イオンが水相に、水相の陰イオンが膜中に拡散する。拡散が完了すると Fig.6-5(b)に示すようにイオン個数密度は一樣になるが、膜中と水相間で電荷のバランスが崩れ、電位が生じる。従って、イオンの拡散は生じる電位とイオンの熱運動が平衡になる状態で止まる。この状態が Donnan 平衡であり、生じた電位を Donnan 電位と呼ぶ。

Fig.6-4 中の室Ⅰ-膜間および室Ⅱ-膜間の Donnan 電位 $\Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow m)}$ と $\Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow m)}$ は、膜中の固定電荷密度を X 、室Ⅰと室Ⅱの電解質濃度を C_1 および C_2 とすると、次の2式でそれぞれ表される。

$$\Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow m)} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_+}{k_+ C_1} \left\{ \sqrt{\left(\frac{X}{2}\right)^2 + \left(\frac{C_1}{Q}\right)^2} + \frac{X}{2} \right\} \quad (6-8)$$

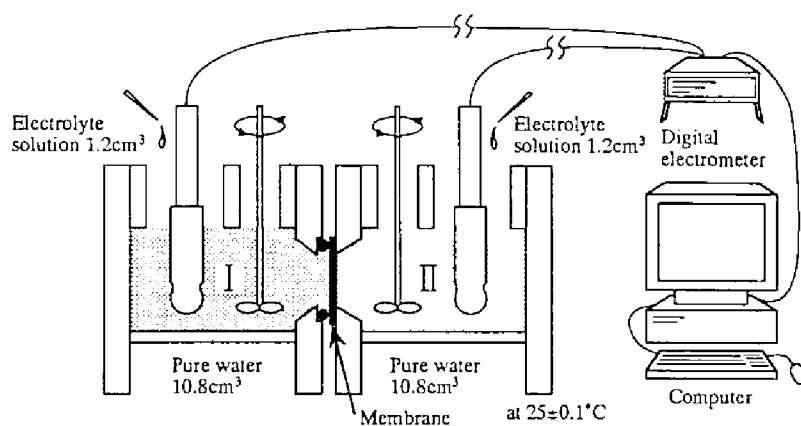


Fig.6-3 Schematic drawing of the measuring system for the potential difference.

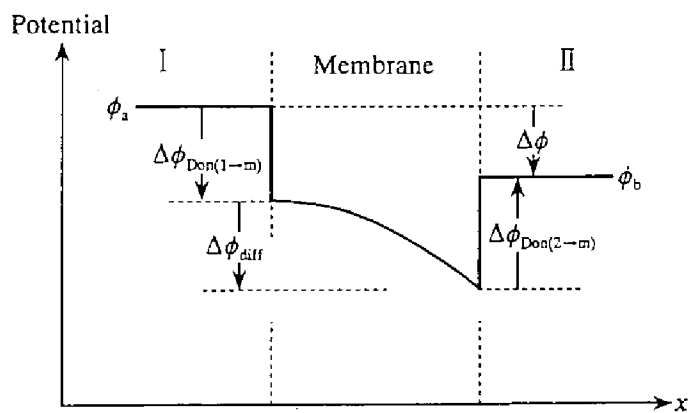


Fig.6-4 Potential difference among the reservoir I, II and the membrane.

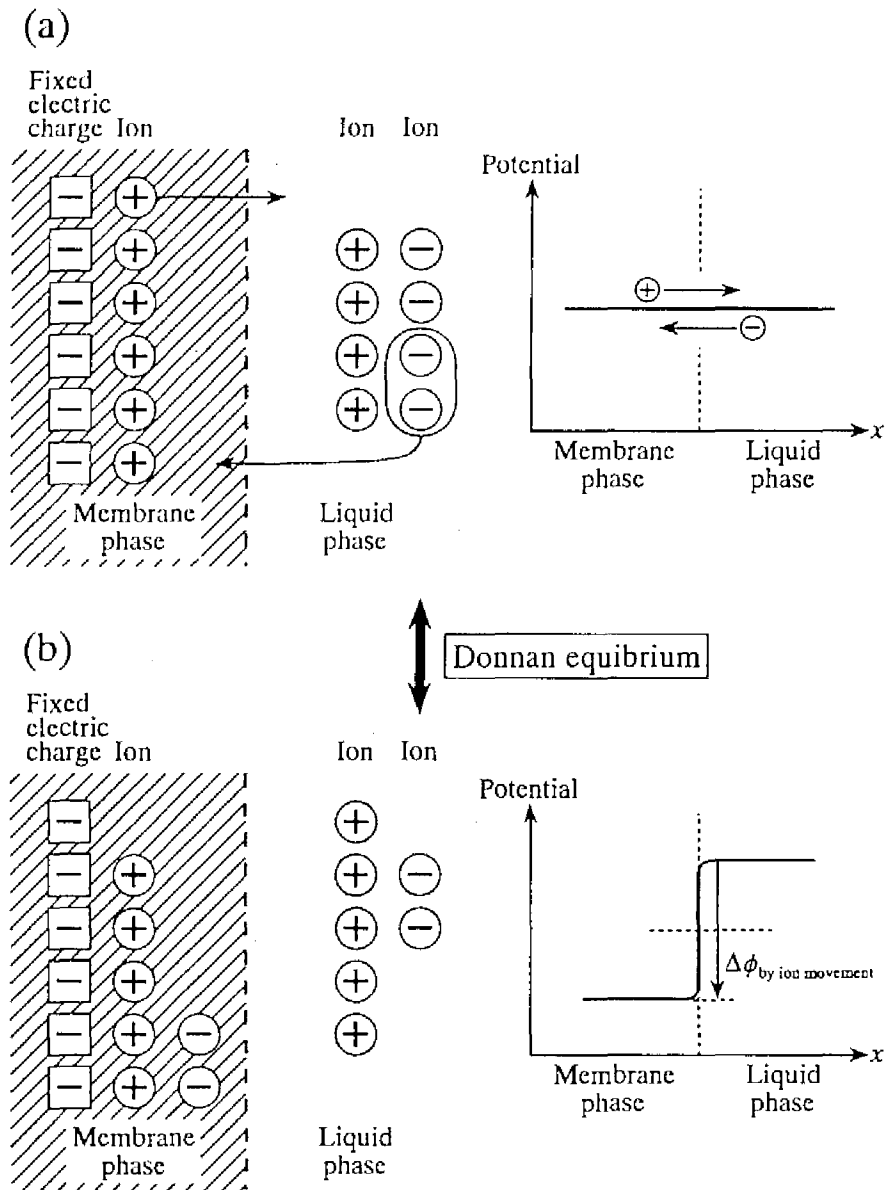


Fig.6-5 Explanation for Donnan equilibrium. (a) Electric charge is neutral between a membrane phase and a liquid phase. (b) Potential difference is brought by the movement of ions.

$$\Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow 1)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_+}{k_+ C_2} \left\{ \sqrt{\left(\frac{X}{2}\right)^2 + \left(\frac{C_2}{Q}\right)^2} + \frac{X}{2} \right\} \quad (6-9)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 γ_+ と γ_- は膜中の陽イオンと陰イオンの活量係数、 k_+ と k_- は膜中に固定電荷がない場合に陽イオンと陰イオンが膜中と水相にどのような割合で溶けるかを表す分配係数である。また Q は次の式で表される。

$$Q = \sqrt{\frac{\gamma_+ \gamma_-}{k_+ k_-}} \quad (6-10)$$

(2) 拡散電位

室Ⅰの電解質濃度が室Ⅱの濃度よりも高い場合、その濃度差によりイオンは室Ⅰから室Ⅱに拡散する。この拡散に伴い生じる電位を拡散電位といい、次の式で表される。

$$\Delta\phi_{\text{diff}} = -\frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_1}{QX}\right)^2} + W}{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_2}{QX}\right)^2} + W} \quad (6-11)$$

ここで ω_+ と ω_- を陽イオンと陰イオンのモル移動度とすると、 W は次の式で表される。

$$W = \frac{\omega_+ - \omega_-}{\omega_+ + \omega_-} \quad (6-12)$$

(3) 測定される電位差と理論値の比較

以上により電位差 $\Delta\phi$ は、式 (6-8)、式 (6-9) および式 (6-11) の和として、次の式で表される。

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_1}{QX}\right)^2} + 1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_2}{QX}\right)^2} + 1} - \frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_1}{QX}\right)^2} + W}{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_2}{QX}\right)^2} + W} \quad (6-13)$$

式中の第1項は $\Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow 2)}$ と $\Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow 1)}$ の和で Donnan 電位 $\Delta\phi_{\text{Don}}$ を、第2項は拡散電位をそれぞれ表す。この式において電解質を KCl とし、前に述べたように本実験では室Ⅰと室Ⅱでの濃度比を2としたので $C_1/C_2=2$ として、Donnan 電位と拡散電位をそれぞれ計算した結果を C_1/QX の値に対して Fig.6-6 に示す。 C_1/QX は還元濃度と呼ばれ、膜中固定電荷密度に対する相対的な水相のイオン濃度を表す。ここで KCl の ω_+ と ω_- の値⁹⁾はそれぞれ

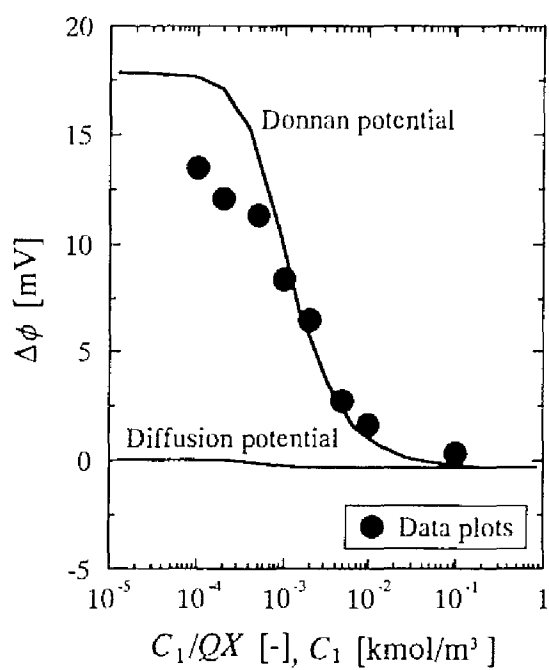


Fig.6-6 Donnan potential and diffusion potential versus C_1/QX given by Eq. (7-13) and dependence of $\Delta\phi$ on the electrolyte concentration C_1 in I (electrolyte:KCl, $T:25^\circ\text{C}$).

れ $\omega_+ = 0.4906$ と $\omega_- = 0.5096$ で式 (6-12) より $W = -0.019$ であり、 K^+ と Cl^- のモル移動度にはほとんど差がないために、式 (6-13) の右辺第 2 項の拡散電位の値はほぼ 0 となった。一方、第 1 項の Donnan 電位は C_1/QX が大きい場合はほぼ 0 となり、 C_1/QX が小さい場合は約 17.5mV となった。この傾向は、還元濃度 C_1/QX が大きい場合、膜中固定電荷密度が小さいために Donnan 電位を生じにくいことを表している。

KCl 濃度を変えて測定した電位差 $\Delta\phi$ を室 I の濃度 C_1 に対して Fig.6-6 に示す。 $C_1 = 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ のときは約 13mV の電位差がみられ、濃度の増加に伴い電位差は減少し、 $C_1 = 1 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ ではほぼ 0 となった。図中にあるように、計算により得られた Donnan 電位曲線は測定結果と定量的にほぼ一致しており、本実験で得られる電位差は Donnan 電位を主に表しているものと思われる。従って、以下では測定により得られた電位差を $\Delta\phi_{\text{Don}}$ と近似する。

6.2.4 磁場効果の検討方法

Fig.6-7(a)に示す手順によりイオン透過速度への磁場効果を検討した。用いた磁場は、第 2 章～第 4 章までと同じ磁束密度 0.42T の静磁場である。液セルと電解質水溶液に所定時間磁場照射した後にイオン透過実験を行い、見かけの膜中イオン拡散係数 D_m の値を得た。メモリー効果を調べる場合は磁場照射後、液セルと電解質水溶液を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で所定時間放置した後にイオン透過実験を行った。磁場効果への超音波の影響を検討する場合は、磁場照射した液セルと水溶液のそれぞれに 90W で 43kHz の超音波分散器 (B-3200J-4, ヤマト科学株式会社) により所定時間超音波を照射した。またそれぞれの実験条件において、磁場無照射の液セルと電解質水溶液を用いてイオン透過実験を行い、 D_0 の値を得た。

電位差への磁場効果の検討は、Fig.6-7(b)に示すように基本的には上と同じ手順により行った。所定時間磁場照射した液セルと KCl 水溶液、および磁場無照射の液セルと KCl 水溶液に対して電位差測定を行い、 $\Delta\phi_{\text{Don}, m}$ と $\Delta\phi_{\text{Don}, 0}$ の値をそれぞれ得た。

磁場効果の尺度としては、磁場照射時の値と磁場無照射時の値の比である D_m/D_0 と $\Delta\phi_{\text{Don}, m}/\Delta\phi_{\text{Don}, 0}$ の値を用た。測定は各実験条件において約 10 回行い、得られた値の平均値をその条件下での D_m/D_0 と $\Delta\phi_{\text{Don}, m}/\Delta\phi_{\text{Don}, 0}$ の値とした。

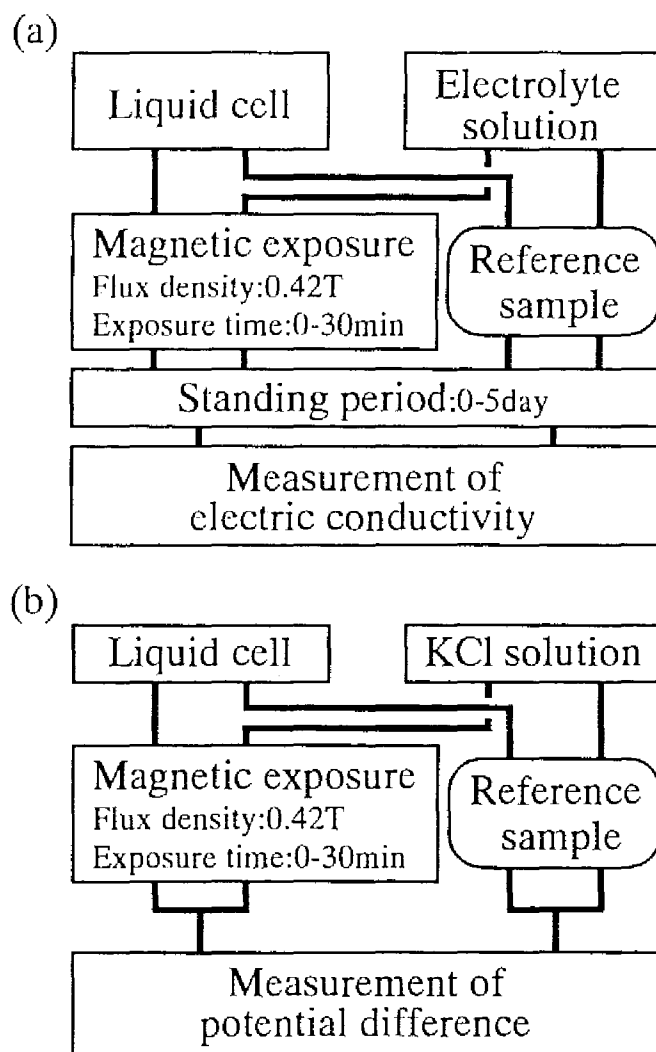


Fig.6-7 Schematic drawings of the experimental procedure for (a) the ion diffusion coefficient measurement and (b) the potential difference measurement.

6.3 結果と考察

6.3.1 膜中イオン透過に対する磁場効果

膜中のイオン透過への磁場の影響を明らかにするために、種々の実験条件下で磁場効果を検討した。

6.3.1.1 膜細孔径と磁場効果

イオン透過への磁場効果の有無を明らかにするために、細孔径の異なる3種類の膜を用いて30分間磁場照射を行い、得られた結果と磁場無照射時の結果を比較した。膜細孔径 r に対する D_m/D_0 の値をFig.6-8に示す。細孔径が小さい膜Aと膜Bでは D_m/D_0 の値が約1.05となり、磁場照射により見かけのイオン透過速度を表す膜中イオン拡散係数が増加することが明らかとなった。一方、細孔径の大きい膜Cでは D_m/D_0 の値がほぼ1で、効果がほとんどみられなかった。この結果、磁場効果が現われるのは少なくとも細孔径が25nm以下の必要があることが明らかとなった。

以下の実験では、磁場効果のみられた細孔径3nmの膜Aを用いた。

6.3.1.2 磁場照射時間と磁場効果

磁場効果への磁場照射時間の影響を検討した。磁場照射時間 t に対する D_m/D_0 の値をFig.6-9に示す。 D_m/D_0 の値は照射時間10分以下ではほぼ1であるが、15分以上では約1.05の一定値となった。この傾向は、磁場効果の割合が約5%であることや照射時間が約15分程で効果が一定になるなど、前章までにみられたものと整合している。

以下の実験では、一定した効果がみられた30分を磁場照射時間とした。

6.3.1.3 アルコールと磁場効果

磁場効果へのアルコールの影響を検討した。メタノールの体積濃度 C に対する D_m/D_0 の値をFig.6-10に示す。 D_m/D_0 の値はメタノール濃度の増加に伴い減少し、10%で効果がほとんどみられなくなった。アルコール濃度の増加に伴う磁場効果の減少は、前章までの実験結果と同様であり、本実験での磁場効果も主に水の存在に起因するものと推察される。

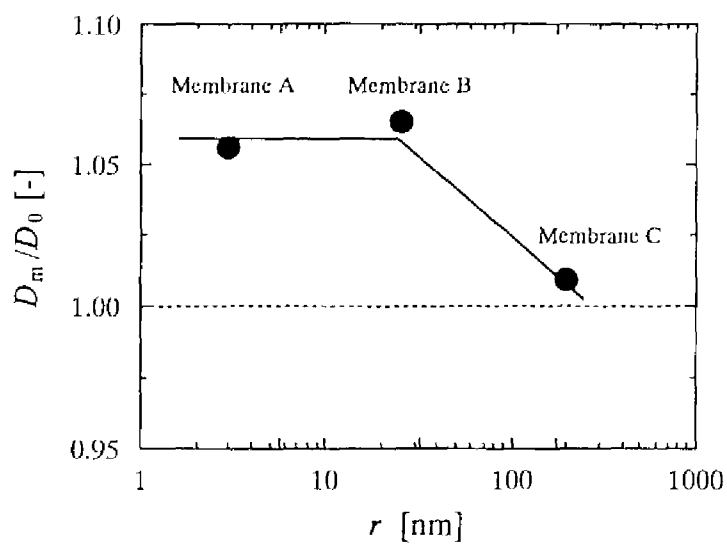


Fig.6-8 Dependence of D_m/D_0 on the pore size r of a membrane (electrolyte:KCl, B :0.42 T, t_e :30 min, T :25 °C).

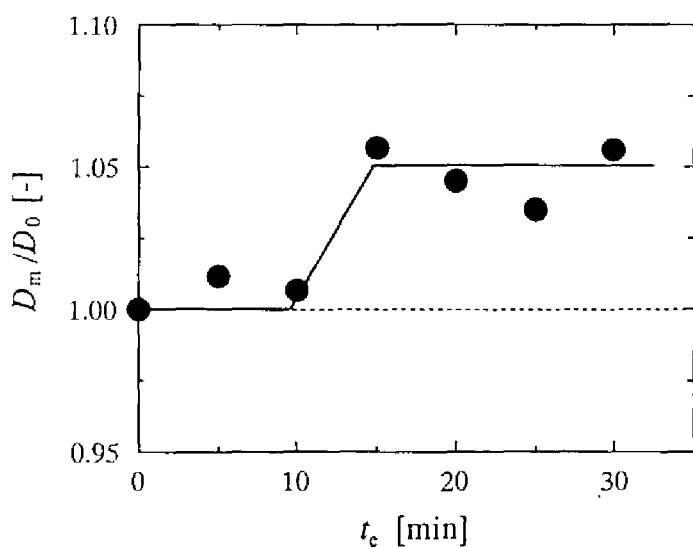


Fig.6-9 Dependence of D_m/D_0 on the magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, membrane:A, B :0.42 T, T :25 °C).

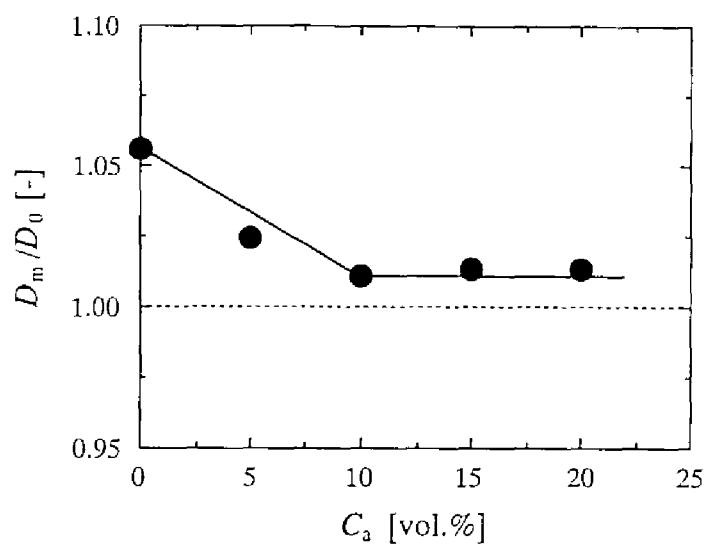


Fig.6-10 Dependence of D_m/D_0 on the volume percentage C_a of methanol in methanol-water mixture (electrolyte:KCl, membrane:A, $B:0.42$ T, $t_e:30$ min, $T:25$ °C).

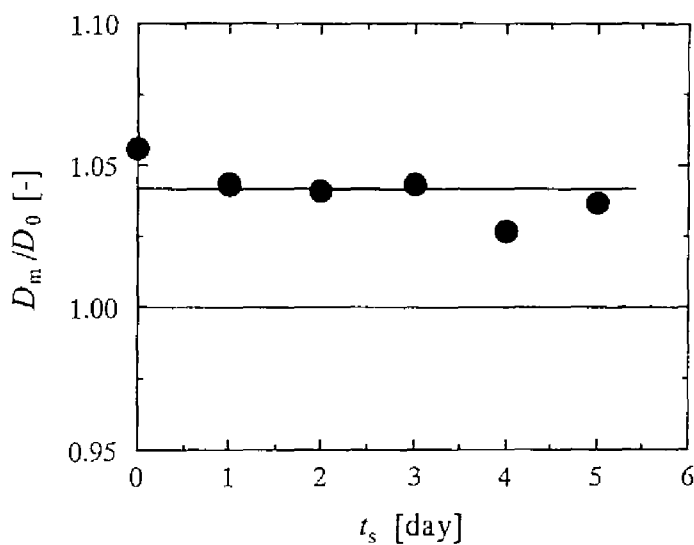


Fig.6-11 Dependence of D_m/D_0 on the standing period t_s after the magnetic exposure (electrolyte:KCl, membrane:A, $B:0.42$ T, $t_e:30$ min, $T:25$ °C).

6.3.1.4 メモリー効果

メモリー効果について調べるために、30 分間磁場照射した液セルと KCl 水溶液を所定時間放置した後にイオン透過実験を行った。放置時間 t に対する D_m/D_0 の値を Fig.6-11 に示す。 D_m/D_0 の値は放置時間が増加しても減少することはなく一定で、少なくとも 5 日間は磁場効果が持続した。前章までの同じ静磁場を用いた結果と比較すると、本実験での磁場効果は比較的長時間持続する結果となった。

6.3.1.5 温度と磁場効果

磁場効果への温度の影響を検討するために、磁場照射後の液セルと水溶液の温度を変化させ、同じ温度でイオン透過実験を行った。温度 T に対する D_m/D_0 の値を Fig.6-12 に示す。25℃以下の低温ではほぼ一定した磁場効果がみられたが、30℃では効果が急減し、50℃ではほとんどなくなった。30℃で効果が減少する傾向は、実験系が全く異なるにもかかわらず、前章までの実験結果と整合性のあるものとなった。

6.3.1.6 超音波と磁場効果

前章までの実験では、磁場効果への外乱として温度変化のみを考えた。本章では磁場効果への超音波による外乱の影響も調べた。超音波照射時間 t に対する D_m/D_0 の値を Fig.6-13 に示す。超音波照射時間 10 秒で磁場効果はほぼ半減し、60 秒ではほとんどなくなった。この結果、温度上昇だけでなく超音波照射も外乱として磁場効果の減少を引き起こすことが明らかとなった。

6.3.1.7 イオンの種類と磁場効果

磁場効果とイオンの種類の関係を調べた。用いたアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンの水和ギブスエネルギー ($-\Delta G$) に対する D_m/D_0 の値を Fig.6-14～Fig.6-16 に示す。アルカリ金属イオンでは効果の大きさには違いがあるものの K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ で磁場効果がみられ、 Na^+ と Li^+ ではほとんどみられなかった。アルカリ土類金属イオンでは Ba^{2+} でのみ効果がみられ、遷移金属イオンでは効果がほとんどみられなかった。効果のみられたイオンは構造破壊イオンに分類され、効果のみられなかったイオンは構造形成イオンに分類される。これらの結果は第 2 章と第 4 章での実験結果と非常に良く似た傾向となり、磁場効果の有無が水溶液中のイオンの種類に依存す

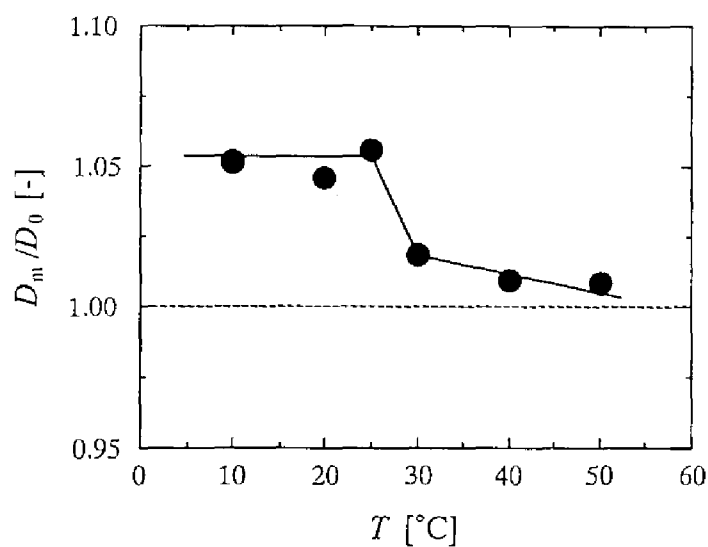


Fig.6-12 Dependence of D_m/D_0 on the temperature T of the solution and the liquid cell (electrolyte:KCl, membrane:A, $B:0.42\text{ T}$, $t_e:30\text{ min}$).

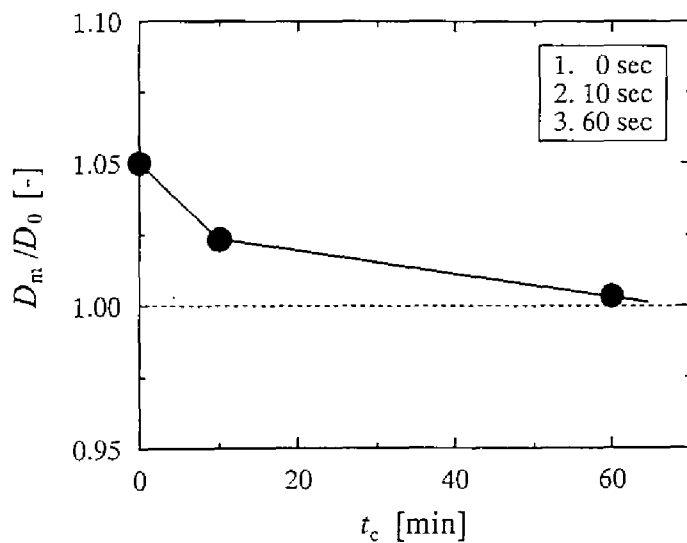


Fig.6-13 Dependence of D_m/D_0 on the supersonic exposure time t_c (electrolyte:KCl, membrane:A, $B:0.42\text{ T}$, $t_e:30\text{ min}$, $T:25^{\circ}\text{C}$).

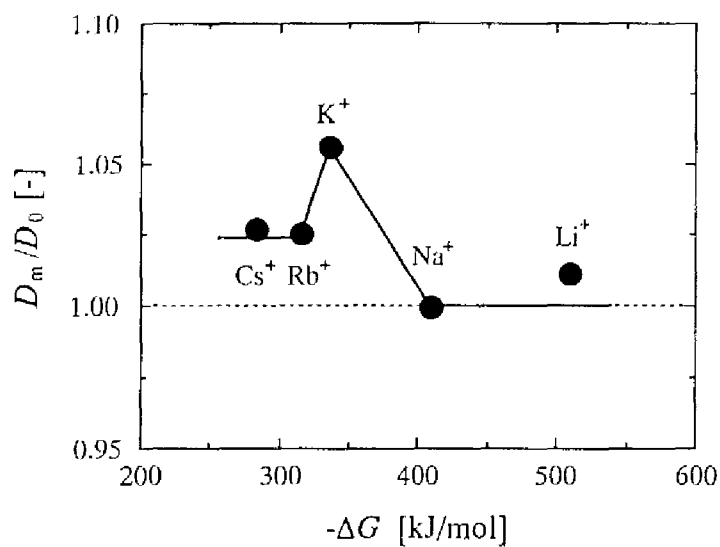


Fig.6-14 Dependence of D_m/D_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkali metal ion employed (anion:Cl⁻, membrane:A, B:0.42 T, t_e :30 min, T: 25°C).

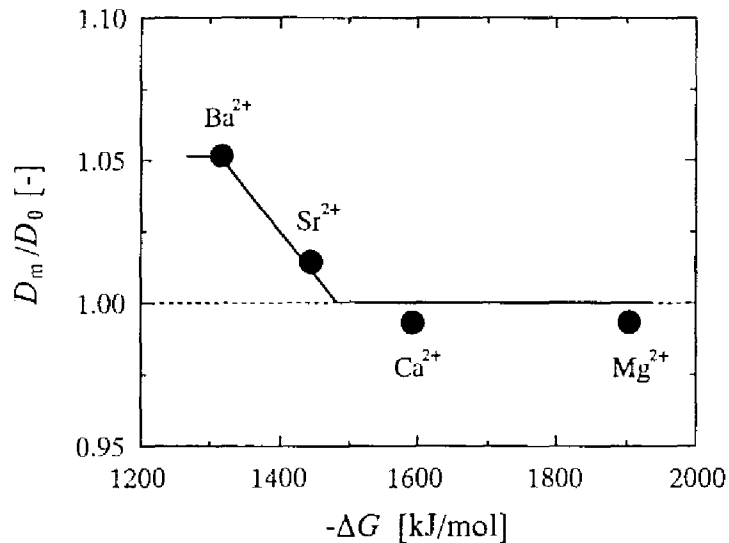


Fig.6-15 Dependence of D_m/D_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the alkaline earth metal ion employed (anion:Cl⁻, membrane:A, B:0.42 T, t_e :30 min, T:25 °C).

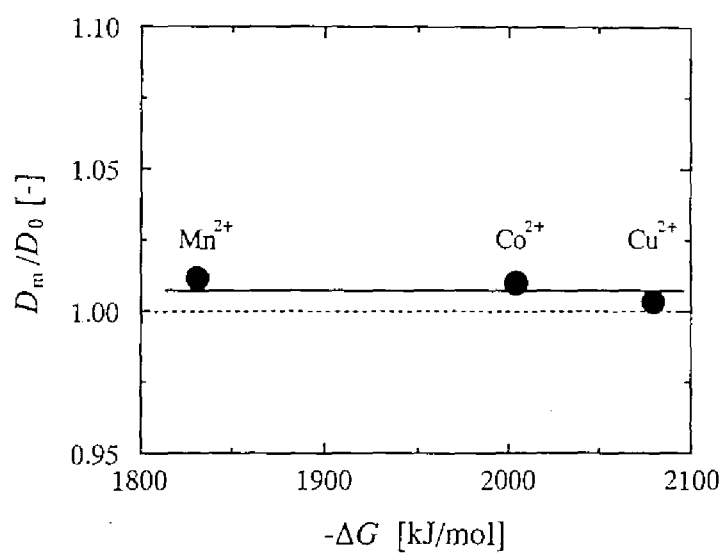


Fig.6-16 Dependence of D_m/D_0 on the hydration Gibbs energy ($-\Delta G$) of the transition metal ion employed (anion: Cl^- , membrane: A, B: 0.42 T, t_e : 30 min, T : 25 °C).

ることを明らかにするとともに、第4章で詳しく述べたようにイオンの水和特性と磁場効果が深く関連していることを示唆するものとなった。

6.3.2 Donnan 電位に対する磁場効果

Donnan 電位への磁場の影響を明らかにするために、種々の実験条件下で磁場効果を検討した。

6.3.2.1 電解質濃度と磁場効果

Donnan 電位への磁場効果の有無を明らかにするために、KCl 濃度を変えて磁場効果を検討した。30 分間磁場照射した液セルと KCl 水溶液に対して電位差測定を行った。 C_1 に対する $\Delta\phi_{\text{Don m}}/\Delta\phi_{\text{Don 0}}$ の値を Fig.6-17 に示す。各濃度で $\Delta\phi_{\text{Don m}}/\Delta\phi_{\text{Don 0}}$ の値は 1 を下回り、磁場照射によって Donnan 電位が約 5% 低下することが明らかとなった。

次の実験では効果がみられた C_1 の内、Donnan 電位の大きさが比較的大きい $C_1=2 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ で磁場効果を検討した。

6.3.2.2 磁場照射時間と磁場効果

磁場効果への磁場照射時間の影響を検討した。磁場照射時間 t_c に対する $\Delta\phi_{\text{Don m}}/\Delta\phi_{\text{Don c}}$ の値をして Fig.6-18 に示す。 $\Delta\phi_{\text{Don m}}/\Delta\phi_{\text{Don 0}}$ の値は照射時間とともに減少し、15 分程で約 0.95 の一定値に達した。この結果を Fig.6-9 に示したイオン透過への磁場効果の結果と比較すると、効果の割合が共に約 5% であることや照射時間が約 15 分程で効果が一定になるなど傾向がほぼ一致しており、両者における磁場効果の起源は基本的に同じであると考えられる。

6.3.3 磁場効果のメカニズムの推定

これまでの主な実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 膜細孔径が小さい場合に、磁場照射によるイオン透過速度の増加がみられた。
- (2) アルコールの混合、温度上昇および超音波照射により磁場効果がほぼみられなくなった。

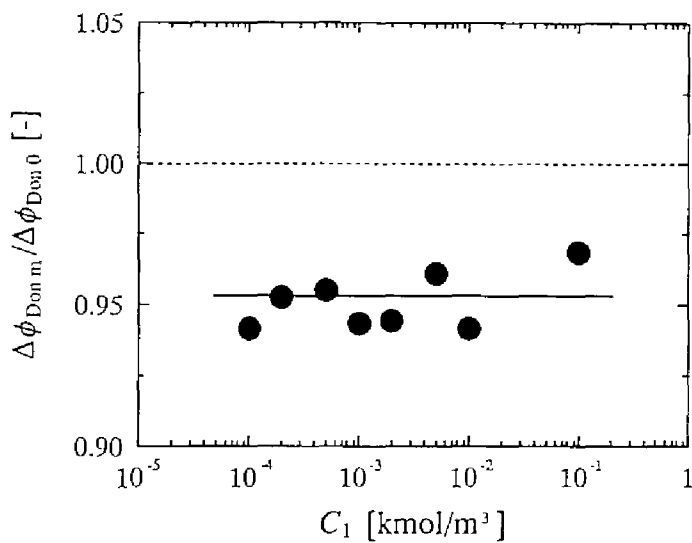


Fig.6-17 Dependence of $\Delta\phi_{Don\ m} / \Delta\phi_{Don\ 0}$ on the electrolyte concentration C_1 in I (electrolyte:KCl, membrane:A, B :0.42 T, t_e :30 min, T :25 °C).

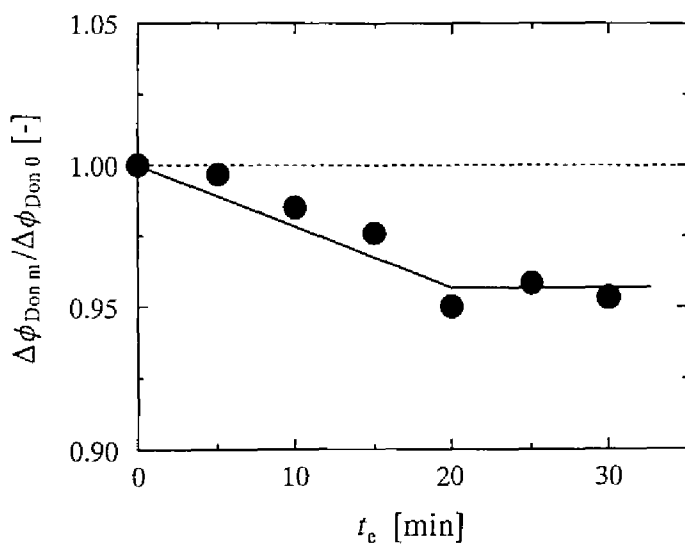


Fig.6-18 Dependence of $\Delta\phi_{Don\ m} / \Delta\phi_{Don\ 0}$ on the magnetic exposure time t_e (electrolyte:KCl, C_1 : 2×10^{-4} kmol/m³, membrane:A, B :0.42 T, T :25 °C).

- (3) 少なくとも5日間は効果が持続した。
- (4) 構造破壊イオンでは磁場効果がみられ、構造形成イオンではみられなかった。
- (5) 磁場照射により Donnan 電位が低下した。

Lielmezs らによって行われた磁場照射中の多孔質ガラス膜中でのイオン透過速度測定においても、磁場照射によるイオン透過速度の増加が報告されており^{17,18)}、磁場照射によるイオン透過速度の増加を示す本実験結果は信頼できるものと考えられる。

以下では、磁場照射によるイオン透過速度増加と Donnan 電位低下のメカニズムを推定した。また種々の条件下での磁場効果の変化傾向についても考察した。

6.3.3.1 磁場効果の膜細孔径依存性のメカニズム

用いたセルロース膜は水中で OH 基が解離して負電荷を持つために、Fig.6-19 に示すように陰イオンはその負電荷から静電的反発力を受けて細孔内のほぼ中心部を透過し、陽イオンは静電的引力を受けて細孔壁近傍を透過すると考えられる。また細孔径が小さい場合は細孔比表面積が大きいため、透過する各イオンはより強い静電的相互作用を受けると考えられる。細孔径の大きな膜では磁場効果がみられず、細孔径の小さな膜でのみ効果がみられたことより、磁場照射によるイオン透過速度の増加は細孔壁の負電荷と透過陽イオンとの間の静電的引力に関連すると推察される。

6.3.3.2 磁場照射によるイオン透過速度増加と Donnan 電位低下のメカニズム

イオン透過速度への磁場効果は、磁場照射時間やアルコール濃度、温度の依存性やメモリー効果など、前章までの磁場効果と変化傾向がほぼ一致している。従って磁場照射によるイオン透過速度の増加は、前章までと同様に磁場照射による膜中細孔壁の吸着水構造とイオン水和水構造の安定化に起因すると推察される。

Fig.6-20(a)に示すように磁場照射によりそれらの水構造が安定となり細孔壁の吸着層厚さとイオン水和径が増加するために、イオンは細孔壁に近づきにくくなると考えられる。従って、細孔壁の負電荷と陽イオン間の静電的引力が低下し、陽イオンの透過速度が増加したと推察される。

磁場照射による Donnan 電位の低下に対しても同様なメカニズムが考えられる。磁場照射により細孔壁の負電荷と陽イオン間の静電的引力が低下すると、Fig.6-20(b)に示すように水相から膜中に拡散するイオンの量が低下すると考えられる。その結果、Fig.6-

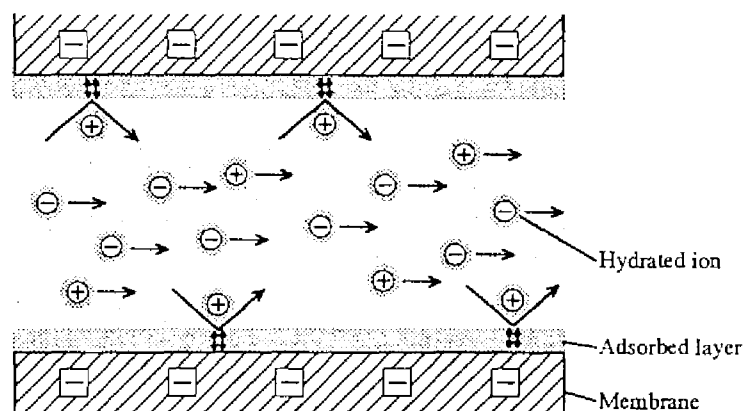


Fig.6-19 Schematic drawings of ion diffusion through a porous membrane.

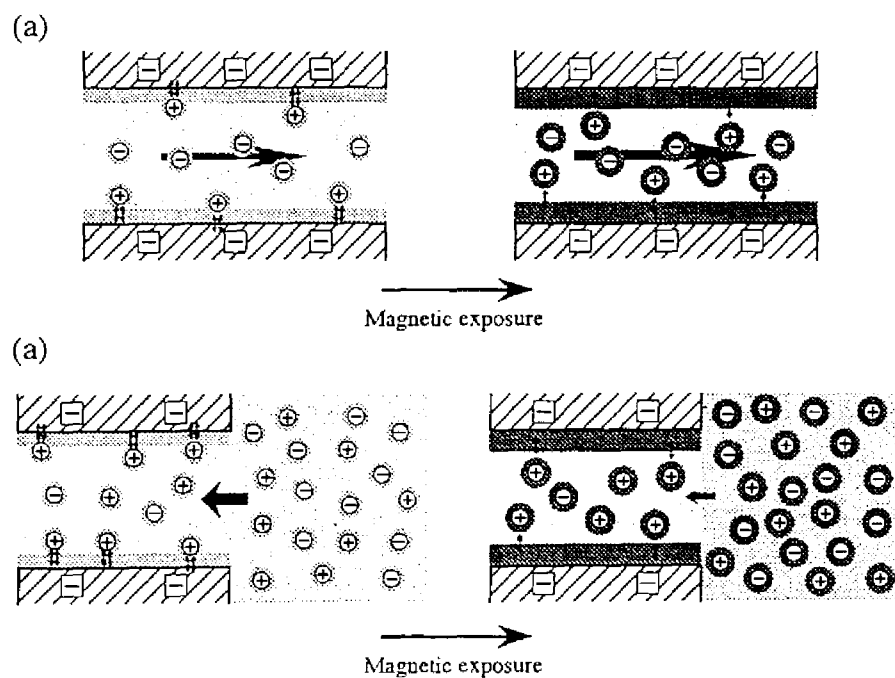


Fig.6-20 Schematic drawings of possible mechanisms for (a) the increase of ion diffusion rate and (b) the reduction of Donnan potential.

5 に示した Donnan 平衡のバランスが拡散量が低下する方向に変化して Donnan 電位が低下したと推察される。

6.3.3.3 磁場効果のアルコール濃度依存性のメカニズム

磁場効果へのアルコールの影響を検討した結果、メタノール体積濃度が 10% の低濃度で磁場効果がほぼみられなくなった。これは第 3 章での考察と同じように考えられ、用いた膜の素材が疎水性を持つセルロースであり、アルコール分子が膜細孔壁に容易に吸着するために、アルコールの比較的低濃度で効果が現われなくなったと推察される。

6.3.3.4 磁場効果のイオン種依存性のメカニズム

磁場効果と陽イオン種の関係を調べた結果、構造形成イオンに分類される陽イオンでは磁場照射により透過速度は変化しなかった。これは構造形成イオンの大きさが磁場照射により変化しないことと、水との親和性が強いために細孔壁吸着水層内に自由に入り込めることによると推察される。

6.4 結言

膜中イオン透過と Donnan 電位への磁場効果を検討した結果、磁場照射により膜中イオン透過速度が増加し、Donnan 電位が低下することが明らかとなった。これらは、膜中細孔壁吸着水構造とイオン水和水構造が磁場照射により安定化し、陽イオンが細孔壁の負電荷に近づきにくくなり、両者間の静電的引力が低下したことによると推察された。

生体内では細胞膜中イオン透過が生体機能維持において重要な役割を果たしていると考えられ、本実験結果は未だ解明されていない生体系への磁場効果を理解する上で基礎的な情報を与えるものと思われる。

6.5 記号説明

A	:	膜有効面積	$[\text{m}^2]$
B	:	磁束密度	$[\text{T}]$
C	:	試料中のメタノール体積濃度	$[\text{vol.}\%]$

C_1	:	室Ⅰの電解質濃度	[kmol/m ³]
C_2	:	室Ⅱの電解質濃度	[kmol/m ³]
$C_1(t)$:	時間 t での C_1	[kmol/m ³]
$C_2(t)$:	時間 t での C_2	[kmol/m ³]
D	:	見かけの膜中イオン拡散係数	[1/s]
D_0	:	磁場無照射時の D	[1/s]
D_λ	:	膜中イオン拡散係数	[m ² /s]
D_m	:	磁場照射時の D	[1/s]
F	:	ファラデー定数	[C/mol]
J	:	流束	[kmol/s m ²]
Q	:	式 (6-10) で定義される変数	[-]
R	:	気体定数	[J/K mol]
r	:	膜細孔径	[nm]
T	:	磁場照射後の試料放置および測定温度	[℃]
t	:	時間	[s]
t_c	:	超音波照射時間	[s]
t_e	:	磁場照射時間	[min]
t_f	:	磁場照射後の放置時間	[day]
V_1	:	室Ⅰの水溶液体積	[m ³]
V_2	:	室Ⅱの水溶液体積	[m ³]
W	:	式 (6-12) で定義される変数	[-]
X	:	膜内固定電荷個数密度	[kmol/m ³]
$\Delta\phi$:	室Ⅰ－室Ⅱ間の電位差	[V]
$\Delta\phi_{\text{diff}}$:	拡散電位	[V]
$\Delta\phi_{\text{Don}}$:	測定で得られる $\Delta\phi$	[V]
$\Delta\phi_{\text{Don } 0}$:	磁場無照射時の $\Delta\phi_{\text{Don}}$	[V]
$\Delta\phi_{\text{Don } m}$:	磁場照射時の $\Delta\phi_{\text{Don}}$	[V]
$\Delta\phi_{\text{Don}(1 \rightarrow 2)}$:	室Ⅰ－膜間の Donnan 電位	[V]
$\Delta\phi_{\text{Don}(2 \rightarrow 1)}$:	室Ⅱ－膜間の Donnan 電位	[V]

ΔG	:	イオンの水和ギブスエネルギー	[kJ/mol]
δ	:	膜厚	[m]
k_+	:	膜内に固定電化がない場合に陽イオンが膜相と水相に どのような割合で溶けるかを表す分配係数	[-]
k_-	:	膜内に固定電化がない場合に陰イオンが膜相と水相に どのような割合で溶けるかを表す分配係数	[-]
γ_+	:	膜内の陽イオンの活量係数	[-]
γ_-	:	膜内の陰イオンの活量係数	[-]
ω_+	:	陽イオンのモル移動度	[m ² mol/s J]
ω_-	:	陰イオンのモル移動度	[m ² mol/s J]

第7章

総 論

本研究では、水溶液系における磁場効果の存在とその効果の要因を明らかにすること、並びに生体系への磁場効果の理解のための基礎的情報を得ることを目的として様々な実験条件下で磁場効果を検討した。

第2章では水溶液中の多孔質粒子イオン吸着に対する磁場効果を検討し、電解質水溶液のみ、あるいは樹脂懸濁溶液のみに磁場照射したいずれの場合においてもイオン吸着速度が低下し、マクロな実験系において磁場効果の存在が明らかとなった。磁場照射によるイオン吸着速度の低下に対しては、イオン水和水構造と固体表面吸着水構造の安定化を推察した。

第3章では溶媒変化のミクロ情報を与える蛍光プローブを用いて磁場効果を検討し、長い炭素鎖を持つ蛍光プローブ水溶液の蛍光強度が磁場照射により増加することが明らかとなり、水溶液系への磁場効果に対するミクロな情報が得られた。磁場照射による蛍光強度の増加に対しては、疎水性水和水構造の安定化を推察した。

第4章ではAFMを用いた表面間相互作用力の直接測定により、磁場照射した水溶液中での固液界面吸着層厚さの増加と表面電位の低下が明らかとなった。これらの結果は、マクロな実験系で明らかとなった磁場照射による微粒子ゼータ電位低下の妥当性を示すと共に、磁場照射による水溶液構造の変化を分子オーダーで証明するものとなった。物性の異なる種々のイオンを用いて磁場効果を検討した結果、イオンの水と特性の違いによる構造破壊イオンと構造形成イオンの分類と磁場効果の有無がほぼ一致することが明らかとなった。また重水と軽水での磁場効果を比較したところ、軽水でみられた磁場効果が重水ではみられないことが明らかとなった。重水と軽水の間には水素結合の強弱に違いがあり、この結果は軽水での磁場効果が水素結合と関連していることを示唆するものとなった。

第5章では異なる磁場照射法の磁場効果への影響を検討し、変動磁場と静磁場での磁場効果の大きさには違いがみられないが、変動磁場では静磁場よりも極めて短時間の磁場照射で最大の磁場効果が得られ、その持続性は静磁場よりも長時間に及ぶことが明ら

かとなった。これらの違いは変動磁場の作り出す勾配磁場に起因すると推察され、磁場照射によりスケール抑制効果をもたらす磁場処理装置の設計に役立つものと思われる。

第6章では磁場照射による膜中イオン透過速度の増加と Donnan 電位の低下が明らかとなった。生体内では細胞膜中のイオン透過が生体機能の維持において重要な役割を果たすと考えられ、これらの結果は生体系への磁場効果を理解するための基礎データとなるものと思われる。

実験系が全く異なるにもかかわらず、各章でのいずれの磁場効果も諸条件下での変化傾向には定性的な一致がみられたことから、これまでに疑問視されていた磁場効果の存在が明確になると共に、その再現性が示されたものと思われる。

水溶液系への磁場効果に対して、以下の多くの基礎的事実が明らかとなった。

- (1) 磁場効果が磁場照射による水の水素結合の変化とイオン水和水構造、固体表面吸着水構造および疎水性水和水構造の安定化に起因する。
- (2) 磁場効果がイオンの水合特性と深く関連している。
- (3) 勾配磁場により磁場効果がより早く現われる。
- (4) メモリー効果が存在する。

このように本研究は、今まで神秘的な現象として捕えられてきた水溶液系への磁場効果に対する基礎的理解と工学的応用の基礎を与えられと考えられる。また磁場効果のみられる生体内には多くの水が存在しており、生体系への磁場効果を解明する上においても基礎的な情報を与えるものと思われる。しかし、磁場照射によりどのように水素結合が変化するのか、あるいはなぜ磁場効果が長時間持続するのかなど、本研究からは依然として解明されない部分が残されている。これらを明らかにするためには、磁場効果に対して量子的な取り扱いが必要であると考えられ、今後の研究に期待されるところである。

引用文献

- 1) V. I. Klassen, G. V. Zhilenko, G. S. Berger, I. V. Lapatukhin, D. D. Erygin and N. G. Klyuchnikov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **183**, 1123-1126, (1968).
- 2) S. Rai, U. P. Singh and A. K. Singh, *Electro- Magnetobiol.*, **14**, 23-30 (1995).
- 3) S. Rai, N. N. Singh and R. N. Mishra, *Med-Bio. Eng. Compt.*, **33**, 614-617, (1995).
- 4) J. Lielmezs and H. Aleman, *Thermochim. Acta*, **18**, 315-318, (1977).
- 5) J. Lielmezs and H. Aleman, *Thermochim. Acta*, **21**, 225-231, (1977).
- 6) S. N. Ayrapetyan, K. V. Grigorian, A. S. Avanesian and K. V. Stambolsian, *Bioelectromagnetics*, **15**, 133-142, (1994).
- 7) K. Higashitani, K. Okuhara and S. Hatade, *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 125-131, (1992).
- 8) K. Higashitani, H. Iseri, K. Okuhara, A. Kage and S. Hatade, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 383-388, (1995).
- 9) V. I. Klassen and Y. Z. Zinov'ev, *Kolloidnyi Zhurnal*, **29**, 758-759, (1967).
- 10) 千葉淳, 小川忠彦, 日本化学会誌, **3**, 357-359, (1988).
- 11) 竹林恭志, 熊谷和彦, 吉原佐知雄, 佐藤栄一, 千葉淳, 表面技術, **43**, 612-613, (1992).
- 12) A. Chiba, K. Kawazu, O. Nakano, T. Tamura, S. Yoshihara and E. Sato, *Corros. Sci.*, **36**, 539-543, (1994).
- 13) M. E. Ghabashy, G. H. Sedahmed and I. A. S. Mansour, *Br. Corros. J.*, **17**, 36-37, (1982).
- 14) K. Nakashima and H. Yamamoto, *J. Toyota Coll. Tech.*, **20**, 67-72, (1987).
- 15) S. A. Bruns, V. I. Klassen and A. K. Kon'shina, *Kolloidnyi Zhurnal*, **28**, 153-155, (1966).
- 16) I. J. Lin and J. Yotvat, *J. Mgn. Magn. Mater*, **83**, 525-526, (1990).
- 17) J. Lielmeze, *Thermochim. Acta*, **19**, 249-266, (1977).
- 18) J. Lielmeze, V. Atwal and H. Aleman, *Electrochem. Soc.*, **137**, 3809-3814, (1990).
- 19) E. Viswat, L. J. F. Hermans and J. J. M. Beenakker, *Phys. Fluids*, **25**, 1794-1796, (1982).
- 20) S. O. Mirumyants, E. A. Vandyukov and R. S. Tikhvatullin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **46**, 124, (1972).
- 21) B. Gonet, *Bioelectromagnetics*, **6**, 169-175, (1985).
- 22) A. N. Kirgintsev and V. M. Sokolov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **40**, 1107-1111, (1966).
- 23) J. Yoon and D. B. Lund, *J. Food Sci.*, **59**, 964-980, (1994).

- 24) J. S. Baker and S. J. Judd, *Water Research*, **30**, 247-260, (1996).
- 25) A. T. Pilipenko, I. G. Vakhnin, V. I. Maksin and Z. A. Samchenko, *Soviet J. Water Chem. Technol.*, **13**, 45-64, (1991).
- 26) S.S. Dushkin and V.N. Ievstratov, in "Magnetic Water Treatment in Chemical Undertaking." Khmiya, Moscow, (1986).
- 27) L. Pandolfo, R. Colale and G. Paiaro, *Chim. Ind.*, **69**, 88-89, (1987).
- 28) F. T. Ellingsen and H. Kristiansen, *Vatten*, **35**, 309-315, (1979).
- 29) K. Higashitani, A. Kage, S. Katamura, K. Imai and S. Hatade, *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 90-95, (1993).
- 30) O. I. Martynova, E. F. Tebenekhin and B. T. Gusev, *Kolloidnyi Zhurnal*, **29**, 692-695, (1967).
- 31) E. Dalas and P. G. Koutsoukos, *J. Cryst. Growth*, **96**, 802-806, (1989).
- 32) K. Yamaoka, S. Sugimoto, S. Kimura, T. Akiyama and R. Kobayashi, *J. Jpn. Geothermal Eng. Assoc.*, **25**, 231-249, (1988).
- 33) R. E. Herzog, Q. Shi, J. N. Patil and J. L. Katz, *Langmuir*, **5**, 861-867, (1989).
- 34) D. Hasson and D. Bramson, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 588-592, (1985).
- 35) 高橋不二雄, 磁気と生物 分子レベルからのアプローチ, 学会出版センター, 東京, (1989).
- 36) 志賀健, 宮本博司, 上野照剛, 磁場の生体への影響, てらぺいあ, 東京, (1991).
- 37) J. M. Barnothy, M. F. Barnothy and I. Boszormeny-Nagy, *Nature*, **177**, 577-578, (1956).
- 38) J. M. Barnothy, *Nature*, **200**, 86-87, (1956).
- 39) T. Koana, M. Ikehara and M. Nakagawa, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **36**, 95-100, (1995).
- 40) M. Okuda, K. Saito, T. Kamikado, S. Ito, K. Matsumoto, K. Okuno, K. Tsuchiya, T. Ano and M. Shoda, *Cryogenics*, **35**, 41-47, (1995).
- 41) K. Tsuchiya, K. Nakamura, K. Okuno, T. Ano and M. Shoda, *J. Ferment. Bioeng.*, **81**, 343-346, (1996).
- 42) S. Zimmerman, A. M. Zimmerman, W. D. Winters and I. L. Cameron, *Bioelectromagnetics* **11**, 37-45, (1990).
- 43) C. Falugi, M. Grattarola and G. Prestipino, *Biophys. J.*, **51**, 999-1003, (1987).
- 44) S. Yamada, M. Kawasaki, Y. Gunji, P. Roman, S. Harada and H. Yamamoto, *IEEE Trans. Mag.*, **32**, 5115-5117, (1996).

- 45) J. Walieczek and T. F. Budinger, *FEBS lett.*, **314**, 351-355, (1992).
- 46) R. Goodman, M. Blank, H. Lin, R. Dai, O. Khorkova, L. Soo, D. Weisbrot and A. Henderson, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **33**, 115-120, (1994).
- 47) S. Roy, Y. Noda, V. Eckert, M. G. Traber, A. Mori, R. Liburdy and L. Packer, *FEBS lett.*, **376**, 164-166, (1995).
- 48) M. F. Barnothy and J. M. Barnothy, *Nature* **181**, 1785-1786, (1958).
- 49) W. Haberditzl, *Nature*, **213**, 72-73, (1967).
- 50) S. Rai, U. P. Singh, K. P. Singh and A. Singh, *Electro- Magnetobiol.* **13**, 237-246, (1994).
- 51) 大瀧仁志, 溶液の化学, 大日本図書, 東京, (1992).
- 52) T. C. Huang and K. Y. Li, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12**, 50-55, (1973).
- 53) H. S. Frank and Y. W. Wen, *Disc. Faraday Soc.* **24**, 133- (1957).
- 54) K. Higashitani and K. Ishimura, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 52-58, (1997).
- 55) 木下一彦, 御橋廣真, 蛍光測定 生物科学への応用, 学会出版センター, 東京, (1993).
- 56) L. Stryer, *J. Mol. Biol.*, **13**, 482-495, (1965).
- 57) D. C. Turner and L. Brand, *Biochemistry*, **7**, 3381-3390, (1968).
- 58) C. J. Sekiskar and L. Brand, *Science*, **171**, 799-800, (1971).
- 59) 上平恒, 逢坂昭, 生体系の水, 講談社サイエンティフィク, 東京, (1990).
- 60) H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507-532, (1945).
- 61) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1300-1302, (1977).
- 62) 鈴木啓三, 水および水溶液, 共立出版株式会社, 東京, (1980).
- 63) 上平恒, 上平初穂, 日本化学会誌, **10**, 1265-1269, (1986).
- 64) A. L. Weisenhorn and P. K. Hansma, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2651-2653, (1989).
- 65) C. Rotsch and M. Radmacher, *Langmuir*, **13**, 2825-2832, (1997).
- 66) K. Higashitani and Y. Kanda, *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **35**, 31-39, (1998).
- 67) W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley, *Nature*, **353**, 239-241, (1991).
- 68) W. A. Ducker and T. J. Senden and R. M. Pashley, *Langmuir*, **8**, 1831-1836, (1992).
- 69) Y. Q. Li, N. J. Pan, A. A. Garcia and S. M. Lindsay, *Langmuir*, **9**, 637-641, (1993).
- 70) I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan and F. Grieser, *Langmuir*, **13**, 2109-2112, (1997).
- 71) J. N. Israelachvili, in "Intermolecular and Surface Forces" Academic Press, London,

- (1985).
- 72) 上平恒, 水の分子工学, 講談社サイエンティフィク, 東京, (1998).
- 73) G. Nemethy and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **41**, 680-689, (1964).
- 74) A. I. Kudish and D. Wolf, *J. Phys. Chem.*, **79**, 272-275, (1975).
- 75) J. S. Lyons, D. N. Furlong and T. W. Healy, *Aust. J. Chem.*, **34**, 1177-1187, (1981).
- 76) 北原文雄, 渡辺昌, 界面電気現象 -基礎・測定・応用-, 共立出版株式会社, 東京, (1986).
- 77) J. O' M. Bockris, M. A. V. Devanathan and K. Muller, *Proc. Roy. Soc. London*, **A274**, 55-79, (1963).
- 78) 喜多英明, 魚崎浩平, 電気化学の基礎, 技報堂出版株式会社, 東京, (1993).
- 79) J. O' M. Bockris and P. P. Saluja, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2140-2151, (1972).
- 80) N. Ohmoto, K. Tokiwano and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2788-2795, (1982).
- 81) 高橋燦吉, 高橋晋, 鈴木昇, 曾根宣行, 化学工学会第63年会研究発表講演要旨集, **A208**, (1998).
- 82) Y. V. Ergin and L. I. Kostrova, *Zh. Strukt. Khim.*, **10**, 971-976, (1969).
- 83) K. J. Kronenberg, *IEEE Trans. Mag.*, **21**, 2059-2061, (1985).
- 84) K. W. Busch, M. A. Busch, D. H. Parker, R. E. Darling and J. L. Mcatee, Jr, *Corrosion*, **42**, 211-221, (1986).
- 85) B. D. Sinezhuk, T. Y. Fedoruk and S. V. Mal'ko, *Sov. J. Wat. Chem. Tech.*, **9**, 407-410, (1987).
- 86) 石橋新一郎, 佐藤寿彦, 羽田紘一, 加藤喜弘, 日本応用磁気学会誌, **20**, 509-512, (1996).
- 87) M. Iwasaka and S. Ueno, *IEEE Trans. Mag.*, **33**, 4254-4256, (1997).
- 88) 太田忠造, 磁気工学の基礎 II, 共立出版株式会社, 東京, (1973).
- 89) H. E. Burke, 河本修 訳, 共立出版株式会社, 東京, (1995).
- 90) 花井哲也, 膜とイオン 物質移動の理論と計算, 化学同人, 東京, (1994).
- 91) 千田貢, 伊豆津公佑, 上平恒, 岡田勲, 垣内隆, 徳田耕一, 仁木克己, “化学便覧”, (日本化学改編), 改訂4版, 基礎編 Vol.II, 丸善, 東京, (1993).

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始暖かい御指導、御教示を頂きました京都大学工学研究科化学工学専攻 教授 東谷公 先生に深く感謝いたします。平成4年秋、先生の御講演を拝聴して非常に興味を抱き、翌年東谷研究室に配属されました。以来約5年半にわたり、常に叱咤激励を賜ることにより、本研究を遂行することができました。何事も前向きに考えること、常にこだわり諦めないこと、楽しむこと、世界を目指すことなど、研究を行う上だけではなく、人生を歩む上においても大切な多くのことを先生から学ばせて頂きました。貴重な財産です。

本論文をまとめるにあたり、多くの有益な御助言を頂きました京都大学エネルギー科学研究科 教授 原田誠 先生、京都大学工学研究科化学工学専攻 教授 谷垣昌敬 先生に感謝いたします。谷垣先生には本研究を行う上で蛍光強度測定装置をお借りしました。重ねてお礼を申し上げます。

研究上の些細な相談にも快く応じて頂き、適切な御指導を頂きました宮原稔 助教授に感謝いたします。研究を進める上で、数々の貴重なアドバイスを頂きました神田陽一 助手に感謝いたします。

コロイド分散系への磁場効果を明らかにし、本研究を進める上での道を開いて頂きました奥原圭介 氏、片村慎一 氏、井芹一 氏、諸先輩方。本研究は皆様の研究成果を無くしては行うことができませんでした。ここに記して感謝の意を表します。

苦楽を共にしながら実験し、多くの助力を頂きました大村典生 君、岩藤順平 君、山田大輔 君、上原良介 君に感謝いたします。素晴らしい後輩達と共に、励まし励まされて本研究に取り組むことができ、本当に幸せです。本研究は、僕個人だけでなく、皆さんの努力の結晶です。

良き友達である同期の新戸浩幸 君。研究に対する多くの鋭い意見を聞かせて頂きました。僕に無いものを持つ君からの助言はとても参考になりました。研究に行き詰まり、悩んでいるときに飲みにつき合ってくれたり、つまらないギャグで笑わせてもらったり、とても励まされました。心から感謝いたします。

石村一茂 氏を始め、これまでに研究室でお世話になりました諸先輩方。石田尚之 君
ほか研究室の皆さん。真剣に研究に取り組む皆さんの姿にいつも刺激を受けていました。
『やるときはやる。楽しむときは楽しむ』、そんな研究室の雰囲気緊張を感じ、心
地よくもありました。キレ者の集団で、研究の議論になると皆が意見をぶつけあい、そ
れが研究をより進めていく。素晴らしい研究室です。皆さんには感謝の気持ちで一杯です。
最後に、いつも暖かく見守って頂いた両親に心から感謝いたします。本当に有難う。

本研究に関する著者の発表論文

1. 押谷 潤, 山田 大輔, 東谷 公, “水溶液中多孔質粒子へのイオン吸着に対する磁場効果”, *日本生体磁気学会誌*, **10**, 240-241, (1997). (第2章に対応)
2. Jun Oshitani, Daisuke Yamada, Minoru Miyahara and Ko Higashitani, “Magnetic Effect on Ion-Exchange Kinetics”, *J. Colloid Interface Sci.*, (submitted). (第2章に対応)
3. Ko Higashitani, Jun Oshitani and Norio Ohmura, “Effects of Magnetic Field on Water Investigated with Fluorescent Probes”, *Colloids Surf. A*, **109**, 167-173, (1996). (第3章に対応)
4. Ko Higashitani and Jun Oshitani, “Measurements of Magnetic Effects on Electrolyte Solutions by Atomic Force Microscope”, *Trans IChemE*, **75**, 115-119, (1997). (第4章に対応)
5. 東谷 公, 押谷 潤, “磁場の水溶液中における界面吸着層への影響に対する原子間力顕微鏡 (AFM) による検討”, *日本生体磁気学会誌*, **10**, 242-243, (1997). (第4章に対応)
6. Ko Higashitani and Jun Oshitani, “Magnetic effects on Thickness of Adsorbed Layer in Aqueous Solutions Evaluated Directly by Atomic Force Microscope”, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 363-368, (1998). (第4章に対応)
7. Jun Oshitani, Ryosuke Uehara and Ko Higashitani, “Magnetic Effects on Electrolyte Solutions in Pulse and Alternating Fields”, *J. Colloid Interface Sci.*, (accepted). (第5章に対応)
8. Jun Oshitani, Norio Ohmura and Ko Higashitani, “Magnetic Effects on Ion Diffusion through Membrane and Donnan Potential”, *Thermochim. Acta*, (submitted). (第6章に対応)

一般寄稿

- 東谷 公, 押谷 潤, “磁場と水と界面と”, *Proceeding of Symposium on New MAGNETIC SCIENCE*, 207-213, (1997). (第3章と第4章に対応)